

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-149856
(P2003-149856A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 5	G 0 3 G 9/08	3 7 5 2 H 0 0 5
			2 H 0 7 7
	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 1 3 4
	3 7 4		3 7 4 2 H 2 0 0
9/107		15/02	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数56 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-352671(P2001-352671)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001.11.19)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中山 憲一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 クリーナレス画像形成方法の多数枚の連続プリントにおいて、カブリの少ない画像が得られ、感光体や帯電ローラへの汚染の少ない現像剤を提供する。

【解決手段】 転写工程後の感光体上に残余するトナーを静電荷潜像の現像と兼用で回収する画像形成方法に用いられる現像剤であって、該感光体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムでの該トナーの円相当個数平均径D_i (μm) よりも該帯電ローラの10点平均表面粗さ

(R_z) が小さいことを特徴とし、現像剤が、トナーとキャリアからなる二成分現像剤であり、該トナーの母体由来のC原子に対するSi原子の遊離率が0.3乃至20%であり、かつ、Ti原子の遊離率が1.0乃至40%であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光体と、感光体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された感光体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤のトナーを供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化したトナー像を転写材に転写する転写手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを静電荷潜像の現像と兼用で回収する画像形成方法に用いられる現像剤であって、

該感光体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムでの該トナーの円相当個数平均径 D_i (μm) よりも該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ (R_z) が小さいことを特徴とし、

現像剤が、トナーとキャリアからなる二成分現像剤であり、該トナーの母体由来の C 原子に対する Si 原子の遊離率が 0.3 乃至 20% であり、かつ、Ti 原子の遊離率が 1.0 乃至 40% であることを特徴とする現像剤。

【請求項 2】 該トナーの母体由来の C 原子に対する Si 原子の遊離率が 0.3 乃至 12% であり、かつ、Ti 原子の遊離率が 1.0 乃至 30% であることを特徴とする請求項 1 に記載の現像剤。

【請求項 3】 該トナーの母体由来の C 原子に対する Si 原子の遊離率 (S_{if}) と Ti 原子の遊離率 (T_{if}) の関係が、 $T_{if} \geq S_{if}$ の関係にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の現像剤。

【請求項 4】 該トナーは、外添剤として少なくともシリカ微粒子をトナー母体 100 質量部に対して 0.05 乃至 2.5 質量部含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 5】 該トナーは、外添剤として少なくともチタニア微粒子をトナー母体 100 質量部に対して 0.05 乃至 2.5 質量部含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 6】 該トナーの外添剤の平均粒子径が、0.005 乃至 0.8 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 7】 該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーであり、該トナーの示差熱分析測定 (DSC) の吸熱ピークにおける半値幅が 10℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 8】 該トナーに含有される離型剤の DSC 吸熱曲線における吸熱ピーク値が、50℃ 乃至 120℃ であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 9】 該トナーに含有される離型剤の DSC 吸熱曲線における吸熱ピーク値が、60℃ 乃至 100℃ であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 10】 該離型剤の重量平均分子量 (M_w) が 300 乃至 1,500 であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 11】 該離型剤の重量平均分子量 (M_w) が 400 乃至 1,250 であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 12】 該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ (R_z) は 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 13】 該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ表面粗さ (R_z) は 3 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 14】 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおける平均円形度が 0.950 乃至 0.999 であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 15】 該トナーの平均円形度が 0.950 乃至 0.999 であり、円形度標準偏差が 0.040 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 16】 該トナーの平均円形度が 0.950 乃至 0.995 であり、円形度標準偏差が 0.015 以上 0.035 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 17】 該トナーの平均円形度が 0.970 乃至 0.995 で、円形度標準偏差が 0.015 乃至 0.035 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 18】 該キャリアが磁性体分散型コートキャリアであって、該キャリアの体積平均による 50% 径が 15 乃至 60 μm 、50% 粒径の 2/3 以下の粒径 ($2D/3 \geq$) の粒子の含有量が 5 体積% 以下、SF-1 が 100 乃至 130 であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 19】 該キャリアは、結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを持ち、コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 20】 該キャリアは少なくとも 2 種類以上の金属化合物粒子を含有し、該結着樹脂に対して金属化合物の割合が 80 乃至 99 質量% であり、該金属化合物粒子の一方は強磁性体であり、他方は該強磁性体より高抵抗の非磁性金属化合物であり金属化合物粒子総量に対して強磁性体の割合が 50 乃至 95 質量% であることを特徴とする請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 21】 該キャリアは、比抵抗が 1×10^8 乃至 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 $1000/4\pi$ (kA/m) における磁化の強さが 20 乃至 100 (Am^2/kg) であることを特徴とする請求項 1 乃至 20 のいずれ

かに記載の現像剤。

【請求項 22】 該キャリアにおける強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属化合物の少なくともひとつがヘマタイトであることを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 23】 該キャリアにおける結着樹脂が、熱硬化性樹脂からなり架橋構造を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 22 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 24】 該キャリアにおける結着樹脂が、フェノール樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 23 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 25】 該画像形成方法において、該帯電手段より上流に位置していて、感光体面上のトナーを帯電するトナー帯電量制御手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを、前記トナー帯電量制御手段で正規極性に帯電処理し、前記帯電手段で前記感光体面を帯電すると同時に、前記トナー帯電量制御手段で帯電処理されたときの帯電量の絶対値よりも小さい絶対値の帯電量にすることを特徴とする請求項 1 乃至 24 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 26】 該帯電手段は接触帯電方式であることを特徴とする請求項 1 乃至 25 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 27】 該帯電手段は振動電界を印加することを特徴とする請求項 1 乃至 26 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 28】 該情報書き込み手段は露光手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 27 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 29】 感光体と、感光体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された感光体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤のトナーを供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化したトナー像を転写材に転写する転写手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを静電荷潜像の現像と兼用で回収する画像形成方法において、現像剤が、トナーとキャリアからなる二成分現像剤であり、該トナーの母体由来の C 原子に対する S i 原子の遊離率が 0.3 乃至 20% であり、かつ、T i 原子の遊離率が 1.0 乃至 40% であることを特徴とし、

該感光体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキッタグラムでの該トナーの円相当個数平均径 D_v (μm) よりも該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ (R_z) が小さいことを特徴とする現像兼回収の画像形成方法。

【請求項 30】 該トナーの母体由来の C 原子に対する S i 原子の遊離率が 0.3 乃至 12% であり、かつ、T i 原子の遊離率が 1.0 乃至 30% であることを特徴とする請求項 29 に記載の画像形成方法。

【請求項 31】 該トナーの母体由来の C 原子に対する S i 原子の遊離率 (S_{if}) と T i 原子の遊離率 (T_{if}) の関係が、 $T_{if} \geq S_{if}$ の関係にあることを特徴とする請求項 29 又は 30 に記載の画像形成方法。

【請求項 32】 該トナーは、外添剤として少なくともシリカ微粒子をトナー母体 100 質量部に対して 0.05 乃至 2.5 質量部含有していることを特徴とする請求項 29 乃至 31 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 33】 該トナーは、外添剤として少なくともチタニア微粒子をトナー母体 100 質量部に対して 0.05 乃至 2.5 質量部含有していることを特徴とする請求項 29 乃至 32 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 34】 該トナーの外添剤の平均粒子径が、0.005 乃至 0.8 μm であることを特徴とする請求項 29 乃至 33 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 35】 該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナーであり、該トナーの示差熱分析測定 (DSC) の吸熱ピークにおける半値幅が 10℃ 以下であることを特徴とする請求項 29 乃至 34 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 36】 該トナーに含有される離型剤の DSC 吸熱曲線における吸熱ピーク値が、50℃ 乃至 120℃ であることを特徴とする請求項 29 乃至 35 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 37】 該トナーに含有される離型剤の DSC 吸熱曲線における吸熱ピーク値が、60℃ 乃至 100℃ であることを特徴とする請求項 29 乃至 35 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 38】 該離型剤の重量平均分子量 (M_w) が 300 乃至 1,500 であることを特徴とする請求項 29 乃至 37 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 39】 該離型剤の重量平均分子量 (M_w) が 400 乃至 1,250 であることを特徴とする請求項 29 乃至 37 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 40】 該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ (R_z) は 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 29 乃至 39 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 41】 該帯電ローラの 10 点平均表面粗さ表面粗さ (R_z) は 3 μm 以下であることを特徴とする請求項 29 乃至 39 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 42】 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキッタグラムにおける平均円形度が 0.950 乃至 0.999 であることを特徴とする請求項 29 乃至 41 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 43】 該トナーの平均円形度が 0.950 乃至 0.999 であり、円形度標準偏差が 0.040 未満であることを特徴とする請求項 29 乃至 42 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 44】 該トナーの平均円形度が 0.950 乃

至 0.995 であり、円形度標準偏差が 0.015 以上 0.035 未満であることを特徴とする請求項 29 乃至 42 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 45】 該トナーの平均円形度が 0.970 乃至 0.995 で、円形度標準偏差が 0.015 乃至 0.035 未満であることを特徴とする請求項 29 乃至 42 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 46】 該キャリアが磁性体分散型コートキャリアであって、該キャリアの体積平均による 50% 径が 15 乃至 60 μm 、50% 粒径の 2/3 以下の粒径 (2D/3 \geq) の粒子の含有量が 5 体積% 以下、SF-1 が 100 乃至 130 であることを特徴とする請求項 29 乃至 45 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 47】 該キャリアは、結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを持ち、コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項 29 乃至 46 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 48】 該キャリアは少なくとも 2 種類以上の金属化合物粒子を含有し、該結着樹脂に対して金属化合物の割合が 80 乃至 99 質量% であり、該金属化合物粒子の一方は強磁性体であり、他方は該強磁性体より高抵抗の非磁性金属化合物であり金属化合物粒子総量に対して強磁性体の割合が 50 乃至 95 質量% であることを特徴とする請求項 29 乃至 47 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 49】 該キャリアは、比抵抗が 1×10^8 乃至 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 $1000/4\pi$ (kA/m) における磁化の強さが 20 乃至 100 (Am²/kg) であることを特徴とする請求項 29 乃至 48 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 50】 該キャリアにおける強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属化合物の少なくともひとつがヘマタイトであることを特徴とする請求項 29 乃至 49 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 51】 該キャリアにおける結着樹脂が、熱硬化性樹脂からなり架橋構造を有していることを特徴とする請求項 29 乃至 50 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 52】 該キャリアにおける結着樹脂が、フェノール樹脂であることを特徴とする請求項 29 乃至 51 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 53】 該画像形成方法において、該帯電手段より上流に位置していて、感光体面上のトナーを帯電するトナー帯電量制御手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを、前記トナー帯電量制御手段で正規極性に帯電処理し、前記帯電手段で前記感光体面を帯電すると同時に、前記トナー帯電量制御手段で帯電処理されたときの帯電量の絶対値よりも小さい絶対値の帯電量にすることを特徴とする請求項 29 乃至 52 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 54】 該帯電手段は接触帯電方式であることを特徴とする請求項 29 乃至 53 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 55】 該帯電手段は振動電界を印加することを特徴とする請求項 29 乃至 54 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 56】 該情報書き込み手段は露光手段であることを特徴とする請求項 29 乃至 55 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う現像剤及び画像形成方法に関し、とりわけ、静電荷潜像の現像と転写残留トナーの回収が兼用手段により行なわれる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行ってトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧などにより転写材上にトナー像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。転写材上に転写されずに感光体上に残留したトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】感光体のクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラクリーニング等の手段が用いられていた。該手段は力学的に感光体上の転写残トナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと転写残トナーを捕集するものであった。よって、このような手段を構成する部材が感光体表面に押し当てられることに起因し、問題が生じやすかった。例えば、クリーニング部材を強く押し当てることにより感光体表面が摩耗される。

【0004】さらに、クリーニング手段を具備するために装置全体が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0005】また、近年エコロジーの観点より、廃トナーの出ないシステムが待望されている。例えば、特公平 5-69427 号公報に、現像兼クリーニング又はクリーナーレスと呼ばれた技術を採用した画像形成装置が提案されている。該画像形成装置では感光体一回転につき一画像を形成し、転写残留トナーの影響が同一画像に現れないようにしている。特開昭 64-20587 号公報、特開平 2-259784 号公報、特開平 4-50886 号公報、特開平 5-165378 号公報では、転写残留トナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化しにくい方法

を提案している。

【0006】しかし上記のプロセスを用いる場合、確かにクリーナーレスシステムであるが、残留トナーを非パターン化するための部材や、部材に電圧を印加する場合はその付帯装置により装置全体をコンパクト化することが困難である。

【0007】以上の理由により、オフィスの省スペース化への要望を考慮した装置の小型化、更にトナーの有効活用という意味で廃トナーのでないシステムを兼ね備えた画像形成装置が望まれていた。

【0008】一方、感光体帯電工程については、所謂コロトロン、スコロトロンと呼ばれるコロナ放電を利用した帯電方法がある。さらに、ローラ、ファープラシまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に接触させ、その接触部分近傍の狭い空間に放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発され、実用化に至っている。

【0009】しかし、コロナ放電を利用した帯電方法においては、コロナ放電、特に負または正コロナを生成する際に多量のオゾンを発生することから、電子写真装置にオゾン捕獲のためのフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化、またはランニングコストがアップするなどの問題点があった。

【0010】そこで、狭い空間に放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されたが、ブレード、ローラ帯電方式などの感光体と接触させて帯電を行なう方式においては、感光体上へのトナー融着や帯電ローラ汚染といった問題が発生しやすい傾向にある。とりわけクリーナーレスシステムにこれらの接触帯電方式を導入する場合は、転写残トナーによる感光体融着及び帯電ローラ汚染に関して、より厳しい条件となり、更なる技術的課題をクリアしなければならなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、エコロジーのコンセプトを基に複写機及びプリンターを設計する場合、クリーナーレスシステム、接触帯電方式の導入が好適構成であり、これらの構成においても長期に渡って高品位な画像を維持できる画像形成方法が望まれていた。すなわち、帯電ローラ及び感光体汚染を極力抑えて長期使用に耐え得るとともに、カブリが無く画像濃度の安定した画像形成方法が望まれていた。

【0012】本発明の目的は、クリーナーレス画像形成方法において、高温高湿環境下で多数枚の連続プリントを行っても、カブリが少なく且つ濃度の安定した画像が得られる現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、クリーナーレス画像形成方法において、高温高湿環境下で多数枚の連続プリントを行っても、感光体への汚染が少なく、ドラム融着を発生させない現像剤及び画像形成方法を提供することに

ある。

【0014】本発明の他の目的は、クリーナーレス画像形成方法において、低温低湿環境下で多数枚の連続プリントを行っても、帯電ローラへの汚染の少なく、画像均一性の良好な現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、感光体と、感光体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された感光体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤のトナーを供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化したトナー像を転写材に転写する転写手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを静電荷潜像の現像と兼用で回収する画像形成方法に用いられる現像剤であって、該感光体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキヤッタグラムでの該トナーの円相当個数平均径 D_i (μ m) よりも該帯電ローラの10点平均表面粗さ (R_z) が小さいことを特徴とし、現像剤が、トナーとキャリアからなる二成分現像剤であり、該トナーの母体由来のC原子に対するSi原子の遊離率が0.3乃至20%であり、かつ、Ti原子の遊離率が1.0乃至40%であることを特徴とする現像剤に関する。

【0016】また、本発明は、感光体と、感光体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された感光体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤のトナーを供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化したトナー像を転写材に転写する転写手段とを有し、転写工程後の感光体上に残余するトナーを静電荷潜像の現像と兼用で回収する画像形成方法において、現像剤が、トナーとキャリアからなる二成分現像剤であり、該トナーの母体由来のC原子に対するSi原子の遊離率が0.3乃至20%であり、かつ、Ti原子の遊離率が1.0乃至40%であることを特徴とし、該感光体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、フロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径-円形度スキヤッタグラムでの該トナーの円相当個数平均径 D_i (μ m) よりも該帯電ローラの10点平均表面粗さ (R_z) が小さいことを特徴とする現像兼回収の画像形成方法に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】現像兼クリーニング方法を用いたクリーナーレス画像形成方法の原理を説明する。その原理は、電子写真各工程における感光体上のトナーの帯電極性及び帯電量を制御することと反転現像方法を用いるということである。

【0018】マイナス帯電性の感光体及びマイナス帯電性のトナーを用いた場合、その転写工程において、プラス極性の転写部材によって可視化された像が転写材に転

写される。転写材の種類（厚み、抵抗、誘電率等の違い）と画像面積との関係により、転写残トナーの帯電極性がプラスからマイナスまで変動する。しかし、マイナス帯電性の感光体を帯電する際のマイナス極性の帯電部材により、感光体表面と共に転写残トナーまでもが、転写工程においてプラス極性になったとしても、一様にマイナス側へ帯電極性を揃えることができる。それゆえ、現像方法として反転現像を用いた場合、現像されるべき明部電位部上にはマイナスに帯電された、転写残トナーが残り、現像されるべきでない暗部電位には、現像電界の関係上トナー担持体の方に転写残トナーが引き寄せられ、暗部電位部上にトナーは残留しない。

【0019】図1を用い、更に具体的に説明する。

【0020】トナー担持体（現像ローラ）51上に担持されたトナーとキャリアとを有する現像剤でマイナス極性に帯電されたトナーにより、マイナス帯電性の感光体52上の静電荷潜像を反転現像により、トナー像を得る。感光体上のトナー像は、プラスバイアスを印加したコロナ転写帯電器53により転写材54に転写される。転写材に転写しきれないトナーは転写残トナーとして感光体52上に残留する。

【0021】この転写残トナーは、プラス極性の転写バイアスをうけてプラス極性となっているトナー粒子を含む。転写残トナーが、コロナ帯電器55により感光体52表面をマイナス極性に帯電する際に、プラス極性となっているトナー粒子をマイナス極性へ変換する。

【0022】よって、コロナ帯電器55を通過した感光体52上のトナーは一様にマイナス極性であり、感光体表面電位もマイナス極性である。

【0023】ついで、像露光56により静電荷潜像を形成し、トナーを担持した現像ローラ51により、感光体52の静電荷潜像を現像する。反転現像では、像露光部（明部電位部）を現像するが、現像ローラ52に印加するバイアスを、感光体非露光部、露光部電位の間に位置することにより、非露光部（暗部電位部）上に存在するマイナス極性トナーに対しては、トナー側に引きつける静電気力を働かせ、転写残のトナーを回収することができる。

【0024】露光部上に存在するマイナス極性トナーに対しては、感光体表面上に残留する力が働くが、元来トナー像の形成される部分であり、問題を生じない。

【0025】図2は、感光体36表面をマイナス極性に帯電する手段として帯電ローラ31を用い、転写帯電手段としてプラスバイアスを印加した転写ローラ37を用いた一成分トナー用カートリッジシステムである。

【0026】上述のいずれのシステムにおいても、転写残トナーの帯電極性を制御することにより、現像兼クリーニングによるクリーナレス画像形成方法を実施することが可能ではあるが、帯電手段がコロナ帯電器の場合、オゾンの抑制問題が残るだけでなく、過酷環境における

連続通紙印字においては、まだ完全にトナーの回収できず、更なる改良が望まれていた。

【0027】また、近年ますます需要が高まっているマシンの長寿命化、高スピード化に応えるためには、図3に示すような二成分現像方式がより好適なシステムとして挙げられる。

【0028】次に、本発明で用いられる二成分現像剤について説明する。

【0029】乾式二成分系現像剤は、比較的大きなキャリア粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、トナー粒子は必ず光導電体上の所望の像領域へ優先的に引きつけられるような正確な帯電性及び電荷の大きさを有していなければならない。

【0030】また、キャリアは長期間の使用で、常にトナー粒子を所望とする極性で且つ十分な帯電量に摩擦帯電しなければならない。

【0031】しかし長期に渡って連続通紙を行うと、多数枚複写による現像剤粒子間の衝突又は現像剤粒子と現像機構との衝突等の機械的衝突、又はこれらの作用による発熱でトナーが劣化し帯電性能が劣ってくる。また、劣化トナーや遊離外添剤、及びそれらの凝集物は現像性や回収性に劣るため、感光体表面や帯電ローラ及びキャリア表面が汚染される。特に現像兼回収方式においては、クリーナーが無いと、極力、剤の劣化を抑制する必要がある。

【0032】感光体汚染・帯電ローラ汚染は潜像を乱す為、結果としてハーフトーン画像のがさつき等の致命的な画像欠陥を引き起こす。

【0033】キャリアが汚染されると、帯電特性低下によるトナー飛散あるいは地カブリ等の発生や、濃度再現性の悪化をはじめとする画像品質が著しく低下する。従ってこのキャリアスペント化がひどくなると、現像剤全体を交換しなければならない。

【0034】これらの画像欠陥を防止することを目的として、現像剤に適切な流動性とトリボ付与性を与える為にシリカ等の無機微粒子をトナーに外添することが有効な手段として公知である。しかしながら、外添剤のトナーへの付着性が弱いと遊離外添剤が感光体や帯電ローラ及びキャリア汚染を引き起こす。また、逆にトナーへの付着性を強めると、トナー中に外添剤が強固に打ち込まれることになり、外添剤の流動性付与効果が薄れると共に、外添剤のトリボ付与性が顕著になりチャージアップが厳しくなる。

【0035】そこで本発明者らが鋭意検討した結果、現像兼回収方式においても帯電ローラや感光体汚染を極力抑え、且つキャリア汚染やチャージアップを起こさない適切な外添剤の遊離状態を見出した。

【0036】すなわち、シリカ原子を主成分として含有する微粒子と、チタン原子を主成分として含有する微粒

子が添加されたトナーによる二成分画像形成方法において、該トナーの母体由来のC原子に対するSi原子の遊離率が0.3乃至20%であり、かつ、Ti原子の遊離率が1.0乃至40%である遊離状態が、現像兼回収方式と帯電ローラを組み合わせたシステムにおいて、最適にマッチングした遊離状態であることを見出した。

【0037】理由は以下のように考えている。

【0038】Ti系微粒子を添加すると、その作用として帯電のシャープ化が一般に知られているが、本発明者らは、付着Ti系微粒子によるトナー自身の過剰な帯電を防止する効果のみならず、遊離したTi系の微粒子がキャリアからの余分なトリボ付与を緩和する役割をも果たしていると考えた。また、それぞれの遊離率を上記範囲に設定することで、多数枚のプリント後においても現像剤の搬送性が良好に保たれ、摩擦帯電性が安定する。

【0039】Si原子の遊離率が0.3%未満であると、Ti系微粒子を添加してもチャージアップを防ぐことは困難である。原因として、トナー表面に付着したシリカ系微粒子に対し、ある割合以上の遊離シリカが存在しないと、キャリア粒子や攪拌部材の摺擦によるトナー帯電効果が過剰になると推測している。

【0040】また、Ti原子の遊離率は、1.0%以上であることが求められる。1.0%未満であると、トリボの緩和効果が薄れ、チャージアップ防止効果も発揮されないことが認められる。

【0041】また、Si原子の遊離率が20%を超える場合や、Ti原子の遊離率が40%を超える場合は、多数枚のプリントにおいてスリーブやキャリアが汚染されるばかりでなく、遊離外添剤の現像による感光体や帯電ローラ汚染が発生し、画像品質の顕著な低下が起こる。

【0042】より好ましい範囲としては、Si原子の遊離率が0.3乃至12%であり、耐久性や環境変動のラチチュードが広がり望ましい。

【0043】さらに、この系に、トナーの円相当個数平均径 D_1 (μm) よりも本発明の如き帯電ローラの平均表面粗さを小さくすることで、連続通紙印字で破損したトナー由来の物質が帯電ローラの凹部に進入し蓄積することを大きく抑制し、帯電ローラ汚染を大幅に減少させる。このことは、印字枚数が増した時の感光体汚染をも抑制し、上述の如き作用効果を一層高め、現像兼回収方式において、カブリ抑制が良好で、融着もなく、均一性の良好な画像を入手可能にしているものであると考えている。

【0044】本発明の帯電ローラ表面の10点平均表面粗さ(R_z , JIS-B0601)は $6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。上記範囲を超えた場合は放電量が増大し、被帯電体である感光体を侵食するため、いわゆる感光体削れが助長され、その寿命を縮めてしまう恐れがある。

【0045】本発明者らがさらに詳しく検討した結果、トナー帯電量をより一層安定させるには、トナーの母体由来のC原子に対するSi原子の遊離率(S_{if})とTi原子の遊離率(T_{if})の関係が、 $T_{if} \geq S_{if}$ の関係にあることが好ましいことを見出した。詳しいメカニズムは不明であるが、そのような関係を満たすことで、チャージアップ防止のみならず、耐久によるトナートリボの変動を抑制する効果も認められる。

【0046】外添剤としては、シリカ微粒子をトナー母体100質量部に対して0.05乃至2.5質量部、チタニア微粒子をトナー母体100質量部に対して0.05乃至2.5質量部含有していることが好ましい。0.05質量部未満であると、外添剤としての効果が薄れる。2.5質量部を超えると、スリーブの搬送性低下が起こる場合がある。

【0047】さらに好ましくは、外添剤の平均粒径が 0.005 乃至 $0.8\mu\text{m}$ であることが望まれる。ここで言う平均粒径とは、電子顕微鏡による拡大写真において、外添剤の長径を50個~200個程度測定し、それらの平均値から求めたものである。一次粒子が複数個凝集している外添剤の場合は、凝集した粒子を1個の粒子と見なし、その長径を該粒子の粒径とする。使用する外添剤をそれぞれ個別に観察し、平均粒径を算出することが好ましい方法であるが、外添された後のトナー粒子表面からも測定は可能である。その場合、測定した粒径を個数頻度分布として(例えば $0.005\mu\text{m}$ 間隔)図示し、そのピークを平均粒径とする。ピークが複数ある場合は、それぞれのピークを平均粒径と見なす。

【0048】Si原子およびTi原子の遊離率を適切な範囲にするためには、公知の外添方法が使用できる。本発明のトナーを製造するために好適な攪拌方法は、機械的に外添付着するものであれば特に限定するものでなく、公知の攪拌装置を用いて行なうことができる。好ましくは、ヘンシェルミキサーやホモジナイザー等が用いられ、より好ましくは、ヘンシェルミキサーが使用できる。

【0049】トナー母体の炭素原子に対するSi原子およびTi原子の遊離率を測定する方法は、電子写真学会年次大会(通算95回)、「Japan Hardcopy'97」論文集、「新しい外添評価方法—パーティクルアナライザによるトナー分析—」、鈴木俊之、高原寿雄、電子写真学会主催、1997年7月9~11日、に開示されているトナー分析方法を使用して行なうことができる。このトナー分析方法は、トナー粒子をプラズマ中に導入することによりトナー粒子を励起させ、この励起に伴う発光スペクトルを検出することにより分析を行なうものである。この分析方法によれば、複数元素の励起に伴う発光スペクトルを同時検出することが可能であり、さらに発光スペクトルの周期性についても測定することができる。

【0050】外添剤の遊離率を求める方法としては、同期性を利用した。同一粒子中に含まれる元素は、同一周期で励起発光スペクトル（同期スペクトル）を生じるが、一方、外添剤遊離物のように単体で存在する元素は、トナー母体とは同期せずに単独で励起発光スペクトル（非同期スペクトル）を生じる。これらの各元素に由来する励起発光スペクトルの非同期／同期を定量的に求めることによって、トナー母体に対する特定元素の遊離率を求めた。

【0051】本願では、母粒子に由来する炭素原子の励起に伴う発光スペクトルと、外添剤に由来するSi原子およびTi原子の励起に伴う発光スペクトルの同期差を元に、同期していない原子を遊離の外添剤としてとらえ、その比をもって外添剤の遊離率とした。

【0052】具体的測定方法としては、横河電機（株）製PT1000を用い以下の条件にて測定した後、C原子を基準としたSi原子およびTi原子の発光の同期性を以下の式に当てはめて遊離率を求めた。

【0053】

＜横河電機（株）製PT1000の測定条件＞

- ・一回の測定におけるC原子検出数：500～2500
- ・ノイズカットレベル：1.5以下
- ・ソート時間：20 digits
- ・ガス：O₂ 0.1%、Heガス
- ・分析波長：

C原子：247.860nm

Si原子：288.160nm

Ti原子：334.900nm

・使用チャンネル：

C原子：3又は4

Si原子：1又は2

Ti原子：1又は2

・各原子の遊離率

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i) \quad *$$

$$\text{粒径標準偏差 } SDd = \left\{ \sum_{i=1}^n (D1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right\}^{1/2}$$

【0060】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 c と円形度標準偏差 SDc は、粒度分布の分割点 i での円形度（中心値）を c_i 、頻度を $f_{c,i}$ とすると、次式から算出される。

【0061】

* (C原子と同時に発光しなかった原子のカウント数) / (C原子と同時に発光した原子のカウント数 + C原子と同時に発光しなかった原子のカウント数) × 100 (%)

【0054】本発明におけるトナーの円相当径、円形度、及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0055】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0056】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【0057】本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合には1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0058】本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径 $D1$ （ μm ）と粒径標準偏差 SDd は、粒度分布の分割点 i での粒径（中心値）を d_i 、頻度を f_i とすると次式から算出される。

【0059】

【数2】

【数3】

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci}) / \sum_{i=1}^m (f_{ci})$$

$$\text{円形度標準偏差 } SD_c = \left[\sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2 / \sum_{i=1}^m (f_{ci}) \right]^{1/2}$$

【0062】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型（エスエムテ社製）に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものを

【0063】トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/μlとなるように該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを

【0064】本発明のトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される個数基準の円相当径－円形度スキッタグラムにおける平均円形度は、0.950乃至0.999が好ましい。より好ましい平均円形度及び円形度標準偏差は、0.950乃至0.999でかつ0.040未満が好ましく、さらに好ましくは、0.950乃至0.995であり、0.015以上0.035未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.970乃至0.995でかつ、0.015乃至0.035が良い。

【0065】平均円形度が0.950未満の場合には、トナー形状がかなり不定形になるために、連続通紙時のトナー転写効率が悪くなり、感光体上に転写残トナーがおおく、現像兼回収がし難くなる。平均円形度が0.999を超える場合には、製造面において、再現性、収率が著しく悪化し、コストアップにつながる。

【0066】円形度標準偏差が0.04を超える場合には、トナーの形状分布が広がるために、均一転写が悪化し、現像兼回収がし難くなる。

【0067】以下、実施例の画像形成装置（画像記録装置）について説明する。

【0068】図3は本発明に従う画像形成装置例の概略構成模型図である。本例の画像形成装置は、転写方式電子写真プロセス利用、接触帯電方式、反転現像方式、クリーナレス、最大通紙サイズがA3サイズのレーザビームプリンタである。

【0069】（1）プリンタの全体的概略構成

a) 感光ドラム

1は回転ドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラム

と記す）である。この感光ドラム1は、図4の層構成模型図のように、アルミニウム製シリンダ（導電性ドラム基体）1aの表面に、光の干渉を抑え、上層の接着性を向上させる下引き層1bと、光電荷発生層1cと、電荷輸送層1dの3層を下から順に塗り重ねた構成をしている。

【0070】本発明の感光ドラムは上記に限られるものではない。以下につぎに電子写真感光体の典型的な構成について、図5、図6および図7により説明する。

【0071】感光層が有機光導電体を主成分として構成され、有機光導電体としては、ポリビニールカルバゾール等の有機光導電性ポリマーを用いたもの、あるいは低分子量の有機光導電性物質を結着樹脂中に含有したものなどがある。

【0072】図5の電子写真感光体は、導電性支持体16上に感光層17が設けられており、この感光層17は結着樹脂中に電荷発生物質18を分散含有した電荷発生層19と電荷輸送層20の積層構造である。この場合電荷輸送層20は、電荷発生層19の上に積層されている。

【0073】図6の電子写真感光体は、図5の場合と異なり、電荷輸送層20は電荷発生層19の下に積層されている。この場合、電荷発生層19中には電荷輸送物質が含有されていてもよい。

【0074】図7の電子写真感光体は、導電性支持体16上に感光層17が設けられており、この感光層17は結着樹脂中に電荷発生物質18と電荷輸送物質（図示せず）が含有されている。

【0075】これらのうち、図5に示すように、導電性支持体16側から電荷発生層19、次いで、電荷輸送層20の順で積層されている構造の感光体が発明においては好ましい。

【0076】導電性支持体16としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属、紙、プラスチックなどの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムなどが用いられる。また、これらの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムは、必要に応じて導電性ポリマー層、あるいは酸化スズ、酸化チタン、銀粒子などの導電性粒子を含有する樹脂層を有していてもよい。

【0077】また、導電性支持体16と感光層17の間にはバリアー機能と下引き機能を持つ下引き層（接着層）を設けることができる。

【0078】下引き層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの

電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。その膜厚は0.2~2 μ m程度である。

【0079】電荷発生物質としては、ピリリウム、チオピオリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントラントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラトロン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

【0080】電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物などを用いることができる。

【0081】電荷発生層19は、上記電荷発生物質を0.5~4倍量の結着剤樹脂、および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは5 μ m以下、特に0.01~1 μ mの範囲が好ましい。

【0082】電荷輸送層20は、一般的には上記電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は2:1~1:2程度である。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類、などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は10~200℃、好ましくは20~150℃の範囲の温度で5分~5時間、好ましくは10分~2時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。生成した電荷輸送層の膜厚は5~30 μ m、特に10~25 μ mの範囲が好ましい。

【0083】電荷発生層19および電荷輸送層20を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、および不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【0084】また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤など種々の添加剤を含有させることができる。

【0085】b) 帯電手段

2は感光ドラム1の周面を一様に帯電処理する帯電手段としての接触帯電装置（接触帯電器）であり、本例は帯電ローラ（ローラ帯電器）である。

【0086】この帯電ローラ2は、芯金2aの両端部をそれぞれ不図示の軸受け部材により回転自在に保持させると共に、押し圧ばね2eによって感光ドラム方向に付勢して感光ドラム1の表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラム1の回転に従動して回転する。感光ドラム1と帯電ローラ2との圧接部が帯電部（帯電ニップ部）aである。

【0087】帯電ローラ2の芯金2aには電源S1より所定の条件の帯電バイアス電圧が印加されることにより回転感光ドラム1の周面が所定の極性・電位に接触帯電処理される。本例において、帯電ローラ2に対する帯電バイアス電圧は直流電圧（Vdc）と交流電圧（Vac）とを重畳した振動電圧である。

【0088】直流電圧；-500V

交流電圧；周波数f1000Hz、ピーク間電圧Vpp1300V、正弦波とを重畳した振動電圧であり、感光ドラム1の周面は-500V（暗電位Vd）に一様に接触帯電処理される。

【0089】帯電ローラ2の長手長さは320mmであり、図4の層構成模型図のように、芯金（支持部材）2aの外回りに、弾性層2bと、抵抗制御層2cと、表面層2dを下から順次に積層した3層構成である。弾性層2bは帯電音を低減するための発泡スポンジ層であり、抵抗制御層2cは帯電ローラ全体として均一な抵抗を得るための導電層であり、表面層2dは感光ドラム1上にピンホール等の欠陥があってもリークが発生するのを防止するために設けている保護層である。

【0090】さらに詳細に説明する。

【0091】図4において、2は帯電部材、2aは導電性支持体、2bは弾性層、2cは抵抗制御層、2dは表面層を示す。帯電ローラは抵抗制御層2cのない弾性層2bと表面層2dの構成であってもよい。

【0092】本発明に用いられる導電性支持体2aは、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム及びニッケル等の金属を用いることができる。更に、これらの金属表面に防錆や耐傷性付与を目的としてメッキ処理を施しても構わないが、導電性を損なわないことが必要である。

【0093】帯電ローラ2において、弾性層2bには、帯電ローラ2の感光体1に対する良好な均一密着性を確保するために適当な弾性を持たせてある。

【0094】弾性層2bの導電性はゴム等の弾性材料中にカーボンブラック等の導電性粒子あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を添加することにより調整される。弾性はプロセス油及び可塑剤等の添加により調整される。弾性層2bの具体的弾性材料としては、例えば、天然ゴム、エチレンプロピレンジエンメチレンゴム（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（S

BR)、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、ニトリル-ブタジエンゴム (NBR) 及びクロプレンゴム (CR) 等の合成ゴム、更にはポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂及びフッ素樹脂等の樹脂も挙げられる。また、前述の弾性材料の発泡体を弾性層 2b に用いてもよい。

【0095】前記弾性層の電気抵抗は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [$\Omega \text{ cm}$] の範囲の導電性を有していることが好ましい。また、膜厚は導電性支持体の径にもよるので、特に制限を受けるものではない。

【0096】表面層 2d は弾性層 2b 中の可塑剤等の帯電ローラ表面へのブリードアウトを防止するためや帯電ローラ表面の滑り性や平滑性を維持するために設けることが多い。表面層 2d は塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0097】表面層 2d を塗工により設ける場合、具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂等の樹脂、更にはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロプレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。塗工方法としては、浸漬塗工法、ロール塗工法及びスプレー塗工法などがよい。

【0098】また、表面層 2d をチューブを被覆することにより設ける場合、具体的な材料としては、ナイロン 12、PFA (4 フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂)、PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、FEP (4 フッ化エチレン-6 フッ化プロピレン共重合樹脂)、更にはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系及びポリアミド系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0099】チューブは熱収縮性チューブであってもよいし、非熱収縮性チューブであってもよい。表面層 2d にも適度な導電性を持たせるため、カーボンブラック及びカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物等の導電剤が用いられる。

【0100】前記表面層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{14}$ [$\Omega \text{ cm}$] の範囲であることが好ましい。

【0101】また、膜厚は、2 乃至 500 μm であることが好ましい。より好ましくは、2 乃至 250 μm である。

【0102】抵抗制御層 2c は帯電部材の抵抗を制御するために設けることが多い。抵抗制御層 2c の具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等の樹脂、さらにはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロプレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。抵抗制御層 2c にも抵抗調整を目的として、カーボンブラックやカーボ

ングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を分散することができる。

【0103】抵抗制御層 2c もまた塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【0104】前記抵抗制御層の電気抵抗は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [$\Omega \text{ cm}$] の範囲であることが好ましい。また、膜厚は、10 乃至 1000 μm であることが好ましい。より好ましくは、10 乃至 750 μm である。

【0105】本発明における体積抵抗率の測定は、JIS K 6911 に準じて行ったものである。

【0106】図 4 において、2f は帯電ローラクリーニング部材であり、本例では可撓性を持つクリーニングフィルムである。このクリーニングフィルム 2f は、帯電ローラ 2 の長手方向に対し平行に配置され且つ同長手方向に対し一定量の往復運動をする支持部材 2g に一端を固定され、自由端側近傍の面において帯電ローラ 2 と接触ニップを形成するように配置されている。支持部材 2g がプリンタの駆動モーターによりギア列を介して長手方向に対し一定量の往復運動駆動されて帯電ローラ表面層 2d がクリーニングフィルム 2f で摺擦される。これにより帯電ローラ表面層 2d の付着汚染物 (微粉トナー、外添剤など) の除去がなされる。

【0107】c) 情報書き込み手段

3 は帯電処理された感光ドラム 1 の面に静電潜像を形成する情報書き込み手段としては露光である。LED アレイを用いる方法、半導体レーザを用いる方法、液晶シャッタアレイを用いた方法などがある。

【0108】本例は半導体レーザを用いたレーザビームスキャナである。画像読み取り装置等のホスト装置からプリンタ側に送られた画像信号に対応して変調されたレーザ光を出力して回転感光ドラム 1 の一様帯電処理面を露光位置 b においてレーザ走査露光 L (イメージ露光) する。このレーザ走査露光 L により感光ドラム 1 面のレーザ光で照射されたところの電位が低下することで回転感光ドラム 1 面には走査露光した画像情報に対応した静電潜像が順次に形成されていく。

【0109】d) 現像手段

4 は感光ドラム 1 上の静電潜像に現像剤 (トナー) を供給し静電潜像を可視化する現像手段としての現像装置 (現像器) であり、本例は二成分磁気ブラシ現像方式の反転現像装置である。

【0110】4a は現像容器、4b は非磁性の現像スリーブであり、この現像スリーブ 4b はその外周面の一部を外部に露呈させて現像容器 4a 内に回転可能に配設してある。4c は非回転に固定して現像スリーブ 4b 内に挿設したマグネットローラ、4d は現像剤コーティングブレード、4e は現像容器 4a に収容した二成分現像剤、4f は現像容器 4a 内の底部側に配設した現像剤攪

拌部材、4 g はトナーホッパーであり、補給用トナーを収容させてある。

【0111】而して、回転する現像スリーブ4 bの面に薄層としてコーティングされ、現像部cに搬送された現像剤中のトナー分が現像バイアスによる電界によって感光ドラム1面に静電潜像に対応して選択的に付着することで静電潜像がトナー画像として現像される。本例の場合は感光ドラム1面の露光明部にトナーが付着して静電潜像が反転現像される。

【0112】現像部cを通過した現像スリーブ4 b上の現像剤薄層は、引き続き現像スリーブの回転に伴い現像容器4 a内の現像剤溜り部に戻される。

【0113】現像容器4 a内の二成分現像剤4 eのトナー濃度を所定の略一定範囲内に維持させるために、現像容器4 a内の二成分現像剤4 eのトナー濃度が不図示の例えば光学式トナー濃度センサーによって検知され、その検知情報に応じてトナーホッパー4 gが駆動制御されて、トナーホッパー内のトナーが現像容器4 a内の二成分現像剤4 eに補給される。二成分現像剤4 eに補給されたトナーは攪拌部材4 fにより攪拌される。

【0114】e) 転写手段・定着手段

5は転写装置であり、本例は転写ローラである。この転写ローラ5は感光ドラム1に所定の押圧力をもって圧接させてあり、その圧接ニップ部が転写部dである。この転写部dに不図示の給紙機構部から所定の制御タイミングにて転写材(被転写部材、記録材)Pが給送される。

【0115】転写部dに給送された転写材Pは、回転する感光ドラム1と転写ローラ5の間に挟持されて搬送され、その間、転写ローラ5に電源S3からトナーの正規帯電極性である負極性とは逆極性である正極性の転写バイアス本例では+2 kVが印加されることで、転写部dを挟持搬送されていく転写材Pの面に感光ドラム1面側のトナー画像が順次に静電転写されていく。

【0116】転写部dを通過してトナー画像の転写を受けた転写材Pは、回転感光ドラム1面から順次に分離されて定着装置6(例えば熱ローラ定着装置)へ搬送されてトナー画像の定着処理を受けて画像形成物(プリント、コピー)として出力される。

【0117】(2) クリーナレスシステムおよびトナー帯電量制御

本例のプリンタはクリーナレスであり、転写材Pに対するトナー画像転写後の感光ドラム1面に若干量残留する転写残トナーを除去する専用のクリーニング装置は具備させていない。転写後の感光ドラム1面上の転写残トナーは、引き続き感光ドラム1の回転に伴い帯電部a、露光部bを通過して現像部cに持ち運ばれて、現像装置3により現像兼クリーニング(回収)される(クリーナレスシステム)。

【0118】本実施例においては現像装置4の現像スリーブ4 bは前述したように現像部cにおいて、感光ドラ

ム1面の進行方向とは逆方法に回転させており、これは感光ドラム1上の転写残トナーの回収に有利である。

【0119】感光ドラム1面上の転写残トナーは露光部bを通過するので露光工程はその転写残トナー上からなされるが、転写残トナーの量は少ないため、大きな影響は現れない。

【0120】ただ前述のように、転写残トナーには帯電極性が正規極性のもの、逆極性のもの(反転トナー)、帯電量が少ないものが混在しており、その内の反転トナーや帯電量が少ないトナーが帯電部aを通過する際に帯電ローラ2に付着することで帯電ローラが許容以上にトナー汚染して帯電不良を生じることになる。

【0121】また、感光ドラム1面上の転写残トナーの現像装置3による現像兼クリーニングを効果的に行なわせるためには、現像部cに持ち運ばれる感光ドラム上の転写残トナーの帯電極性が正規極性であり、かつその帯電量が現像装置によって感光ドラムの静電潜像を現像できるトナーの帯電量であることが必要である。反転トナーや帯電量が適切でないトナーについては感光ドラム上から現像装置に除去・回収できず、不良画像の原因となってしまう。

【0122】そこで本実施例においては、転写部dよりも感光ドラム回転方向下流側で、帯電部aよりも感光ドラム回転方向上流側の位置において、転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えるためのトナー(現像剤)帯電量制御手段7を設けている。

【0123】転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えることにより、さらに下流に位置する帯電部aで、該転写残トナーの上から感光ドラム1面上を帯電処理する際に、感光ドラム1への鏡映力が大きくし、転写残トナーの帯電ローラ2への付着を防止するのである。

【0124】この為に転写残トナーに必要な帯電量は現像時のトナー帯電量と比較すると、2.2倍以上必要である。

【0125】次に本発明のトナーについて説明をする。

【0126】まず外添剤に関する記載を述べる。

【0127】本発明に使用できるトナーの外添剤としては、Si原子を主成分とする微粒子としてシリカ、Ti原子を主成分とする微粒子としてチタニアが好適に用いられる。その他、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムの如き酸化物の他に、炭化ケイ素、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素、チッ化アルミニウム、炭酸マグネシウム、有機ケイ素化合物なども併用することが可能である。

【0128】特にシリカは、出発材料あるいは温度等の酸化の条件により、ある程度任意に、一次粒子の合をコントロールできる点で好ましい。例えば、かかるシリカは珪素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及びアルコキシド、水ガラス等か

ら製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} の如き製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を珪素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0129】更に、上記シリカは疎水化処理されていることが、トナーの帯電量の温度や湿度の如き環境依存性を少なくするため及びトナー表面からの過剰な遊離を防止するために良い。この疎水化処理剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。特にシランカップリング剤が、無機酸化物微粒子上の残存基あるいは吸着水と反応し均一な処理が達成され、トナーの帯電の安定化、流動性付与の点で好ましい。

【0130】シランカップリング剤は、下記一般式 $\text{R}_m \text{SiY}_n$
 R ：アルコキシ基
 m ：1～3の整数
 Y ：アルキル基
 ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基
 n ：1～3の整数

で表されるものであり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 n -ヘキサデシルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0131】より好ましくは、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1} - \text{Si}(\text{OC}_b\text{H}_{2b+1})_n$ 、
 $a = 4 \sim 12$ 、 $b = 1 \sim 3$ である。

【0132】ここで、一般式における a が4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できない。また a が12より大きいと疎水性は十分になるが、粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

【0133】 b は3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。したがって上記一般式における a は4～12、好ましくは4～8、 b は1～3、好ましくは1～2が良い。

【0134】その処理量は100質量部に対して1～50質量部、粒子合一させずに均一に処理するために好ま

しくは3～40質量部とし、疎水化度を20～98%、好ましくは30～90%、より好ましくは40～80%にすれば良い。

【0135】Ti原子を主成分とする微粒子としては、チタニアが好ましい。その製法としては何ら制約はないが、ハロゲン化物あるいはアルコキシドを気相下で酸化する方法、あるいは水存在下で加水分解しながら生成する方法などが使用できる。例えば、アモルファス酸化チタンあるいはアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンなどを用いることができる。

【0136】本発明のトナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤、酸化アルミニウム粉末の如きケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0137】本発明のトナーを粉砕方法で製造する際に用いられるトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0138】これらの樹脂は、単独で又は混合して使用される。

【0139】結着樹脂の主成分としてはスチレンと他のビニルモノマーとの共重合体であるスチレン共重合体が現像性、定着性の点で好ましい。

【0140】スチレン共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドジテル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有

ーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0144】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0145】本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせて、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせて使用する。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0146】上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油性開始剤及び／又は水性開始剤が用いられる。例えば、油性開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、ステアロイルパーオキシaid、プロピオニルパーオキシaid、アセチルパーオキシaid、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシaid、t-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシaid、メチルエチルケトンパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、t-ブチルヒドロパーオキシaid、ジ-t-ブチ

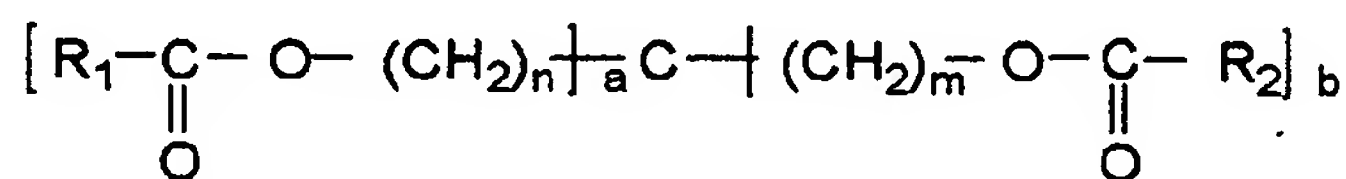
ルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0147】水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソプロピロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0148】本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

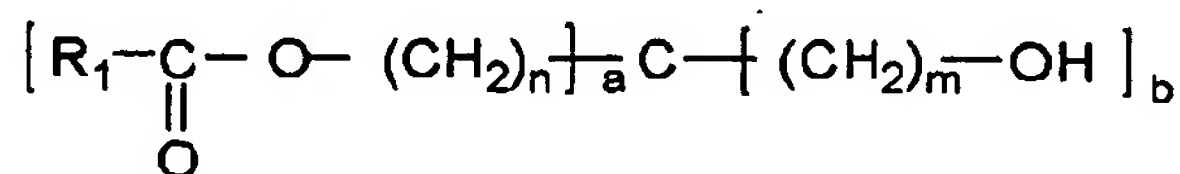
【0149】本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような*

エステル化合物A



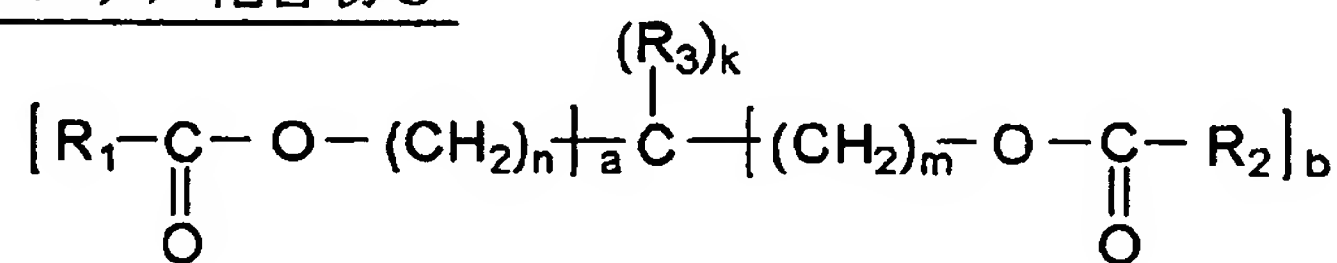
(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が3以上である基を示し、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0にな

エステル化合物B



(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁は炭素数が1～40の有機基を示し、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になるこ

エステル化合物C



(式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは3以下であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が3以上である基を示し、R₃は炭素数が1以上の有機基を示し、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0155】該トナーの半値幅は、ASTM D341

*二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアクリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0150】本発明のトナーに用いられる離型剤としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられ、必要に応じて蒸留などしても構わない。

【0151】下記一般構造式で示すが特にエステルワックスが好ましい。

【0152】

【化1】

※ることはない。)

【0153】

【化2】

★とはない。)

【0154】

【化3】

8-82に準拠して測定される。そして10℃以下であることが好ましく、より好ましくは7℃以下が良い。10℃を超える場合には、結晶性が高くないことから、離型剤の硬度も軟らかく、感光体や帯電ローラへの汚染を促進させてしまう。

【0156】ここでいう吸熱ピークの半値幅とは、吸熱ピークにおけるベースラインからピークの高さの2分の

1の吸熱チャートの温度幅である。

【0157】本発明における離型剤のDSC吸熱曲線における吸熱ピーク値は、トナー中から離型剤を任意の方法で抽出した後、該抽出したサンプルをASTM D3418-82に準拠して測定する。

【0158】そして、より好ましくは50乃至100℃の値を示す化合物が好ましく、特に、DSC曲線の接線離脱温度が40℃以上の離型剤が一層好ましい。

【0159】測定試料は、2～10mgの範囲内で正確に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～160℃の間で、昇温速度10℃/minで、常温常湿下で測定を行う。

【0160】吸熱ピーク値が50℃未満であると、離型剤の自己凝集力が弱い為に、トナー粒子の内部又は中心部を構成しづらく、トナー粒子の製造時にトナー粒子表面に離型剤が析出し、感光体や帯電ローラを汚染しやすい。

【0161】一方、吸熱ピークが120℃を超えると、定着時に離型剤が浸み出しにくく、低温時の定着性や、トナー現像量が多い2次色（レッド、グリーン、ブルー）の定着性が低下する。更に、直接重合方法によりトナー粒子を生成する場合には、重合性単量体組成物中への溶解性が低下し、水系媒体中での重合性単量体組成物のトナー粒子径サイズへの液滴の造粒中に離型剤が析出して造粒が困難となり好ましくない。

【0162】離型剤の分子量としては、重量平均分子量(Mw)が300乃至1,500のものが好ましい。300未満になると離型剤のトナー粒子表面への露出が生じ易く、現像性が悪化し、高温高湿環境下でのカブリが悪い。また、帯電ローラへの汚染も著しい。1,500を超えると低温定着性が低下しかつ、OHT透明性も悪化する。特に400乃至1,250の範囲のものが好ましい。

【0163】更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5以下になると、離型剤のDSC吸熱曲線の極大ピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナー物性が得られる。

【0164】離型剤の分子量はGPCにより次の条件で測定される。

【0165】(GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-MT30cm2連 (東ソー社製)

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4ml注入

【0166】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に

あたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0167】該離型剤の針入度はJIS K2235に準拠して測定される。測定温度は25℃とする。該離型剤の針入度は15度以下、より好ましくは、8度以下であることが良い。15度を超える場合には、離型剤を含有するトナーの半値幅が10℃を超える場合と同様に、感光体や帯電ローラへの汚染を促進させてしまう。

【0168】離型剤は、熔融混練粉碎法によりトナー粒子を生成する場合は、結着樹脂100質量部に対して1乃至10質量部使用するのが良い。

【0169】重合性単量体組成物を使用して、水系媒体中で直接的にトナー粒子を生成する場合には、重合性単量体100質量部に対して5乃至40質量部（より好ましくは、5乃至30質量部）配合し、結果として、重合性単量体から生成された結着樹脂100質量部当り離型剤5乃至40質量部（より好ましくは、5乃至30質量部）トナー粒子に含有されるのが良い。

【0170】熔融混練粉碎法による乾式トナー製法に比べ重合法によるトナー製法においては、トナー粒子内部に極性樹脂により多量の離型剤を内包化させ易いので乾式トナー製法と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となり、定着時のオフセット防止効果には特に有効となる。

【0171】本発明のトナーに用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0172】イエロー着色剤としては、顔料系としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191:1, 191, 192, 193, 199等が好適に用いられる。染料系としては、例えば、C. I. solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162, 163, C. I. disperse Yellow 42, 64, 201, 211などが挙げられる。

【0173】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール

化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

1. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254、C.

1. ピグメントバイオレッド19が特に好ましい。

【0174】シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用される。

【0175】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1乃至20質量部添加して用いられる。

【0176】本発明のトナーは、荷電制御剤を併用しても構わない。

【0177】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0178】例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類など

【0179】さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。

【0180】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0181】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオル

ガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類、樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

【0182】荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当り、0.01乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至10質量部使用するのが良い。

【0183】本発明のトナーが重合法トナーの場合に縮合系樹脂を添加しても良い。

【0184】本発明の該縮合系樹脂は例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、セルロースなどが挙げられる。より好ましくは材料の多様性からポリエステルが望まれる。結着樹脂100質量部当り、0.01乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至10質量部使用するのが良い。

【0185】トナーにおける各種の特性向上を目的とした添加剤としては、耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/2以下の粒径であることが好ましい。添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のよう

なものが用いられる。

【0186】流動性付与剤としては、金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）カーボンブラック、フッ化カーボンなどが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0187】研磨剤としては、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）が挙げられる。

【0188】滑剤としては、フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）などが挙げられる。

【0189】荷電制御性粒子としては、金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなどが挙げられる。

【0190】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、0.1乃至10質量部が用いられ、好ましくは0.1乃至5質量部が用いられる。

【0191】これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。さらに必要に応じ疎水化処理（オイル、カップリング）をしても構わない。

【0192】以下に本発明のトナー製造方法を示す。

【0193】本発明のトナーが粉砕法トナーである場合には、少なくとも結着樹脂、着色剤を、加圧ニーダーやエクストルーダー、或いはメディア分散機等を用いて混

練、均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒径に微粉碎化せしめ、更に分級工程を経た後、機械的手段を用いて所望の円形度にするトナー粒子を製造する製造方法や、上記微粉碎化の後に湿式あるいは乾式の熱球形化処理をする方法などがある。

【0194】本発明のトナーが重合法である場合には、特に制約を受けるものではないが、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法；単量体には可溶で水溶性重合開始剤の存在下で直接重合させてトナー粒子を生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法によるトナー粒子の製造が挙げられる。また、マイクロカプセル製法のような界面重合法、*in-situ*重合法、コアセルベーション法などの製造も挙げられる。さらに、特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る界面重合法なども挙げられる。

【0195】小粒径のトナー粒子が容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシート重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。

【0196】懸濁重合をする場合には、通常単量体組成物100質量部に対して水300乃至3000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、ドデシル硫酸ナトリウム等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用されている。これら分散剤あるいは分散助剤は、重合性単量体100質量部に対して0.1乃至5.0質量部を使用することが好ましい。これら分散剤の微細化のために0.001乃至0.1質量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられ

る。

【0197】次に本発明のキャリアについて説明をする。

【0198】本発明のキャリア粒子の体積基準の50%粒径及び粒度分布の測定方法は、シンパテック (SYNPA TEC) 社製で乾式分散機 (ロドス<RODOS>) を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置 (ヘロス<HELOS>) を用いて、フィードエア圧力3 bar、吸引圧力0.1 barの条件で測定した。

【0199】キャリア粒径は、体積基準による50%粒径 (D) が好ましくは15~60 μm 、より好ましくは25~50 μm であることがよい。さらにキャリアは、50%粒径の2/3以下の粒径 ($2D/3 \geq$) の粒子の含有量が、好ましくは5体積%以下、より好ましくは0.1~5体積%以下であることが良い。

【0200】キャリアの50%粒径が15 μm 未満である場合には、キャリアの粒度分布の微粒子側の粒子による非画像部へのキャリア付着を良好に防止できず、それが原因で帯電ローラの表面層に傷をつけ、その結果帯電ローラ汚染が生じてしまう場合がある。キャリアの50%粒径が60 μm より大きい場合には、トナーへの帯電付与能が低下し、現像特性が劣る場合がある。

【0201】本発明のキャリアの粒度分布として、50%粒径の2/3以下の粒径の粒子の含有量が5体積%を超える場合には、キャリアの微粉によるキャリア付着を生じる傾向があり、それが原因で帯電ローラの表面層に傷をつけ、その結果帯電ローラ汚染が生じてしまう場合がある。

【0202】本発明において、キャリアの比抵抗は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0203】キャリアの比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、感光体表面へのキャリア付着を起こし易く、感光体に傷を生じさせたり、直接紙上に転写されたりして画像欠陥を起こし易くなる。さらに、現像バイアスが、キャリアを介してリークし、感光体ドラム上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。

【0204】キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたトナーへの帯電付与ができなくなることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、現像器内壁等の物質と帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。

【0205】キャリアの比抵抗の測定は、真空理工 (株) 社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定した。

測定条件は、23℃、60%条件下に24時間以上放置したキャリアを直径20mm (0.283cm²) の測定セル中にいれ、120g/cm² の荷重電極で挟み、厚みを2mmとし、印加電圧を500Vで測定した。

【0206】キャリアの磁気特性は、1000/4π (kA/m) での磁化の強さが、好ましくは20~100 (Am²/kg)、より好ましくは30~65 (Am²/kg) であるような低磁気力であることが良い。

【0207】キャリアの磁化の強さが100 (Am²/kg) を超えるとキャリア粒径にも関係するが、現像極での現像スリーブ上に形成される磁気ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうためコピー画像上に掃き目ムラが生じやすく、特に多数枚の複写又はプリントによるトナーの耐久劣化が生じやすい。

【0208】キャリアの磁化の強さが20 (Am²/kg) 未満では、キャリア微粉を除去してもキャリアの磁気力が低下し、キャリア付着が生じやすく、トナー搬送性が低下し易い。

【0209】キャリアの磁気特性の測定は、理研電子(株)製の振動磁場型磁気特性自動記録装置BHV-35を用いて行なった。測定条件としては、キャリア粉体の磁気特性は1000/4π (kA/m) の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアを円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ (Am²/kg) を求めた。

【0210】本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、下記式(1)又は(2)で表される磁性を有するマグネタイト又はフェライトが挙げられる。



(式中、Mは3価、2価又は1価の金属イオンを示す。)

【0211】Mとしては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb及びLiが挙げられ、これらは、単独あるいは複数で用いることができる。

【0212】上記の磁性を有する金属化合物粒子の具体的化合物としては、例えば、マグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Feフェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Mn-Fe系フェライト、Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト及びCu-Zn-Fe系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

【0213】さらに、本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、上記の磁性を有する金

属化合物と下記の非磁性の金属化合物とを混合して用いても良い。

【0214】非磁性の金属化合物としては、例えば、Al₂O₃、SiO₂、CaO、TiO₂、V₂O₅、CrO、MnO₂、α-Fe₂O₃、CoO、NiO、CuO、ZnO、SrO、Y₂O₃及びZrO₂が挙げられる。この場合、1種類の金属化合物を用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも2種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるためにより好ましい。

【0215】組み合わせの具体例としては、例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトとr-Fe₂O₃、マグネタイトとSiO₂、マグネタイトとAl₂O₃、マグネタイトとTiO₂、マグネタイトとCa-Mn-Fe系フェライト、マグネタイトとCa-Mg-Fe系フェライトが好ましく用いることができる。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることができる。

【0216】上記の磁性を示す金属化合物を単独で使用する場合、又は非磁性の金属化合物と混合して使用する場合、磁性を示す金属化合物の個数平均粒径は、キャリアコアの個数平均粒径によっても変わるが、好ましくは0.02~2μm、より好ましくは0.05~1μmであることが良い。

【0217】磁性を示す金属化合物の個数平均粒径が0.02μm未満の場合には、好ましい磁気特性を得られがなくなる。磁性を示す金属化合物の個数平均粒径が2μmを超える場合には、造粒不均一により、強度の高い好ましい粒径のキャリアが得られがなくなる。

【0218】磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物とを混合して用いる場合、非磁性の金属化合物の個数平均粒径は、好ましくは0.05~5μm、より好ましくは0.1~3μmであることが良い。この場合、磁性を有する金属化合物の個数平均粒径(平均粒径r_a)と、非磁性の金属化合物の個数平均粒径(平均粒径r_b)との粒径比(r_b/r_a)は、好ましくは1.0乃至5.0より好ましくは1.2乃至5.0であることが良い。

【0219】非磁性の金属化合物の個数平均粒径が0.05μm未満の場合には、好ましい抵抗が得られず、キャリア付着しやすくなる。非磁性の金属化合物の個数平均粒径が5μmを超える場合には、造粒不均一により強度の高い好ましい粒径のキャリアが得られがなくなる。

【0220】さらに、r_b/r_aが1.0未満であると、比抵抗の低い強磁性を示す金属化合物粒子が表面に出やすくなり、キャリアコアの比抵抗を上げにくく、キャリア付着を防止する効果が得られ難くなる。r_b/r_aが5を超えると、キャリアの強度が低下しやすく、キャリア破壊を引き起こしやすくなる。

【0221】上記金属酸化物の個数平均粒径は、日立製

作所(株)製の透過型電子顕微鏡H-800により5000~20000倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに粒径0.01 μ m以上の粒子を300個以上抽出し、ニレコ社(株)製の画像処理解析装置Luzex3により水平方向フェレ径をもって金属酸化物粒径として測定し、平均化処理して個数平均粒径を算出した。

【0222】結着樹脂に分散されている金属化合物の比抵抗は、磁性を有する金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の範囲のものが好ましく、特に、磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物とを混合して用いる場合には、磁性を有する金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の範囲が好ましく、他方の非磁性の金属化合物粒子は磁性金属化合物粒子よりも高い比抵抗を有するものを用いることが好ましく、好ましくは本発明に用いる非磁性の金属化合物の比抵抗は $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものが良い。

【0223】磁性を有する金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、含有量を減量しても所望の高比抵抗が得られ難く、電荷注入を招き、画質の劣化や、キャリア付着を招きやすい。また、磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物とを混合して用いる場合には、非磁性の金属化合物の比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、磁性キャリアコアの比抵抗が低くなり、本発明の効果が得られにくくなる。

【0224】本発明において、磁性を有する金属化合物及び非磁性の金属化合物の比抵抗測定方法は、キャリア粒子の比抵抗の測定方法に準じて行なう。

【0225】本発明のキャリアコアにおいて、金属化合物の含有量は、キャリアコアに対して、好ましくは80~99質量%であることが良い。

【0226】金属化合物の含有量が80質量%未満であると、帯電性が不安定になりやすく、特に低温低湿環境下においてキャリアが帯電し、その残留電荷が残存し易くなるために、微粉トナーや外添剤がキャリア粒子表面に付着し易くなり、さらに、適度な比重が得られなくなる。金属化合物の含有量が99質量%を超えると、キャリア強度が低下して、耐久によるキャリアの割れなどの問題を生じ易くなる。

【0227】さらに本発明の好ましい形態としては、磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物との混合物を含有するキャリアコアにおいて、含有する金属化合物全体に占める磁性を有する金属化合物の含有量が好ましくは50~95質量%、より好ましくは55~95質量%であることが良い。

【0228】含有する金属化合物全体に占める磁性を有する金属化合物の含有量が50質量%未満であると、コアの高抵抗化は良好になる反面、キャリアとしての磁気力が小さくなり、キャリア付着を招く場合がある。含有する金属化合物全体に占める磁性を有する金属化合物の

含有量が95質量%を超えると、磁性を有する金属化合物の比抵抗にもよるが、より好ましいコアの高抵抗化が図れない場合がある。

【0229】本発明に用いるキャリアコア粒子の結着樹脂としては、熱硬化性樹脂であり、一部または全部が3次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こり難くする。

【0230】磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に以下に記載する方法に限定されるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解されているような溶液中から、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉の少ない磁性体分散型樹脂キャリアコアを得る方法が、好適に用いられる。

【0231】本発明においては、高画質化を達成するために重量平均粒径が1~10 μ mの小粒径トナーと組み合わせ用いられるキャリアの場合、キャリア粒径もトナーの粒径に応じて小粒径化することが好ましく、上述した製造方法ではキャリア粒径を小粒径化させても平均粒径に関係なく微粉の少ないキャリアを製造できることから特に好ましい。

【0232】キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカル重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、 β -クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニル

エーテル、p-メチルフェニルエーテル、p-クロルフェニルエーテル、p-ブロムフェニルエーテル、p-ニトロフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

【0233】これらのモノマーは単独または混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

【0234】前述したように、キャリアコア粒子の結着樹脂は3次元的に架橋されていることが好ましいが、結着樹脂を3次元的に架橋させるための架橋剤としては、重合性の2重結合を一分子当たり2個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。このような架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド及びジビニルスルホンが挙げられる。これらは、2種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合物にあらかじめ混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。

【0235】その他のキャリアコア粒子の結着樹脂のモノマーとして、エポキシ樹脂の出発原料としてなるビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の尿素とアルデヒド類；メラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【0236】もっとも好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシル、p-tert-ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

【0237】これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエ

チルトリアミン、ポリエチレンジアミンの如きアミン類を挙げることができる。

【0238】本発明において、キャリアコアに含有される金属化合物は、親油化処理されていることが磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること及び金属化合物粒子のキャリアからの脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属化合物を分散させたキャリアコア粒子を形成する場合、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解している液中から重合反応が進むと同時に溶液に不溶化した粒子が生成する。そのときに金属酸化物が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。更に、親油化処理を施した金属化合物を用いた場合、フッ化カルシウムの如き懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア表面に残存することによる帯電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。

【0239】親油化処理は、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基から選ばれた、1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。

【0240】磁性金属酸化物粒子は、磁性金属酸化物粒子100質量部当たり好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～6質量部の親油化処理剤で処理されているのが磁性金属酸化物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

【0241】エポキシ基を有する親油化処理剤としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、エピクロルヒドリン、グリシドール及びスチレン-(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

【0242】アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレンジアミン、エチレントリアミン、スチレン-(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びイソプロピルトリ(N-アミノエチル)チタネート等が用いられる。

【0243】メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸及びγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられる。

【0244】キャリアコア表面を被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂

脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレインとテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0245】中でもシリコン樹脂は、コアとの密着性、スペント防止の観点から、好ましく用いられる。シリコン樹脂は、単独で用いることもできるが、被覆層の強度を高め好ましい帯電に制御するために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。更に、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、キャリアコア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、その後の被覆層が、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

【0246】カップリング剤としては、アミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、良好にトナーに負帯電特性を付与できる。更に、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている親油化処理剤と、シリコン樹脂の両者を活性化させるため、シリコン樹脂のキャリアコアとの密着性を更に高め、同時に樹脂の硬化を促進することで、より強固な被覆層を形成することができる。

【0247】被覆層の被覆処理時は、30～80℃の温度下において、減圧状態で被覆することが好ましい。

【0248】また、最終工程において23℃、60%RHのような通常環境下に少なくとも24時間以上放置することによる調湿工程を行なうことが好ましい。

【0249】

(帯電ローラNo. 1の製造方法)

- ・ スチレン-ブタジエンゴム (SBR)
- ・ カーボンブラック
- ・ 酸化亜鉛
- ・ 脂肪酸

【0257】以上の材料を60℃に調節した密閉型ミキサーにて10分間混練した後、SBR100部に対して

* 【実施例】本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明するが、これは本発明になんら限定するものではない。以下の部は質量部を意味する。

【0250】本例の画像形成装置は、転写方式電子写真プロセス利用、接触帯電方式、反転現像方式、クリーナレス、最大通紙サイズがA3サイズのレーザビームプリンタである。

【0251】本実施例での感光ドラムは、負帯電性の有機光導電体(OPC)で、外径50mmであり、中心支軸を中心に120mm/secのプロセススピード(周速度)をもって矢示の反時計方向に回転駆動される。

【0252】本発明での現像構成は、図3に則して下記のとおりである。

【0253】現像スリーブ4bは感光ドラム1との最近接距離(S-Dgapと称する)を350μmに保たせて感光ドラム1に近接させて対向配設してある。この感光ドラム1と現像スリーブ4bとの対向部が現像部cである。現像スリーブ4bは現像部cにおいて感光ドラム1の進行方向とは逆方向に回転駆動される。この現像スリーブ4bの外周面に該スリーブ内のマグネットローラ4cの磁力により現像容器4a内の二成分現像剤4eの一部が磁気ブラシ層として吸着保持され、該スリーブの回転に伴い回転搬送され、現像剤コーティングブレード4dにより所定の薄層に整層され、現像部cにおいて感光ドラム1の面に対して接触して感光ドラム面を適度に摺擦する。現像スリーブ4bには電源S2から所定の現像バイアスが印加される。本例において、現像スリーブ4bに対する現像バイアス電圧は直流電圧(Vdc)と交流電圧(Vac)とを重畳した振動電圧である。より具体的には、
直流電圧；-350V
交流電圧；1500V
とを重畳した振動電圧である。

【0254】本実施例ではこのトナー帯電量制御手段7は、適度の導電性を持ったブラシ形状部材であり、ブラシ部を感光ドラム1面に接触させて配設してあり、負極性の電圧が電源S4より印加されている。eはブラシ部と感光ドラム1面の接触部である。トナー帯電量制御手段7を通過する感光ドラム1上の転写残トナーはその帯電極性が正規極性である負極性に揃えられる。

【0255】以下、帯電ローラの製造方法を説明する。

【0256】

100部
30部
4.5部
2部

ナフテン系オイル20部を加え、20℃に冷却した密閉型ミキサーで20分間混練し、原料コンパウンドを調製

した。さらに原料ゴムのスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 100部に対し加硫剤として硫黄0.5部、加硫促進剤としてチアゾール系1部およびチウラム系1部を原料コンパウンドに加え、20℃に冷却した2本ロール機にて10分間混練した。このコンパウンドを用い、直径6mm、長さ320mmのステンレス製導電性支持体2aの周囲にローラ状に弾性層2bをトランスファー成*

・エピクロルヒドリンゴム

・酸化チタン

をトルエンの溶媒にて分散溶解して抵抗制御層用塗料を作製した。この塗料を前記の弾性層2b上にディッピング法にて塗布して膜厚700μmの抵抗制御層2cを形成した。

・ポリウレタン樹脂

・酸化チタン

をメチルエチルケトンの溶媒にて分散溶解して表面層用塗料を作製した。この塗料を抵抗制御層2c上にディッピング法にて塗布して膜厚10μmの表面層2dを形成し、帯電ローラNo.1を得た。10点平均の表面粗さ(Rz)は1.4μmであった。

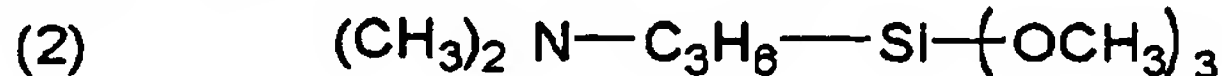
【0263】(帯電ローラNo.2の製造方法) 帯電ローラNo.1の研磨よりも粗い工程を用いて、研磨後の弾性層ローラの2bのRzを15.0μmとし、その他は帯電ローラNo.1の製造方法と同様にして最終的には表面粗さ(Rz)5.1μmの帯電ローラNo.2を得た。

【0264】(帯電ローラNo.3の製造方法) 帯電ローラNo.2の研磨よりも粗い工程を用いて、研磨後の弾性層ローラの2bのRzを20.0μmとし、その他は帯電ローラNo.1の製造方法と同様にして最終的には表面粗さ(Rz)7.7μmの帯電ローラNo.3を得た。

【0265】以下にキャリアの製造方法について説明する。

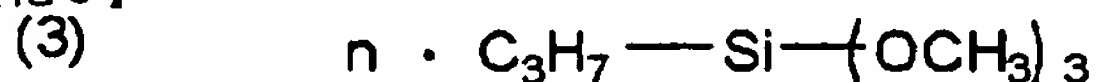
【0266】(キャリアNo.1の製造方法) 水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー重量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25μmのマグネタイト粒子610部、0.6μmのヘマタイト粒子390部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材1(平均粒径36μm、飽和磁化40Am²/kg)を得た。

【0267】一方、トルエン20部、ブタノール20部 ★



【0273】

【化6】



*型にて加硫成型した。

【0258】尚、帯電ローラの表面粗さはこの時点のローラ表面を研磨処理することで行なった。

【0259】研磨後の弾性層ローラの10点平均表面粗さは、Rz=11.2μmであった。

【0260】また抵抗制御層2cの材料として

100部

30部

10※【0261】さらに、形成した抵抗制御層2c上に下記のようにして表面層2dを形成した。

【0262】表面層2dの材料として

100部

90部

★部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながらCH₃SiCl₂ 15モルと(CH₃)₂SiCl₂ 10モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコンワニスを調製した。

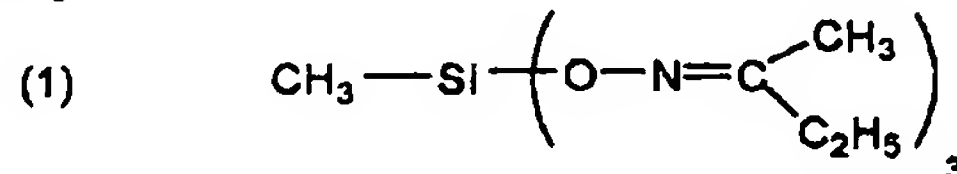
【0268】このシリコンワニスにシロキサン固型分100部に対して2.0部のイオン交換水および2.0部の下記硬化剤(1)、1.0部の下記アミノシランカップリング剤(2)および、5.0部の下部シランカップリング剤(3)を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。この溶液Iを塗布機(岡田精工社製:スピラコート)により、前述のキャリア芯材100部に、樹脂コート量が1部となるように塗布し、コートキャリアNo.1を得た。

【0269】このキャリアは50%粒径が36μmであり、50%粒径の2/3以下の粒径(2D/3≧)の粒子の含有量が4.0体積%であり、SF-1の値は113であった。

【0270】さらに比抵抗が、6×10¹¹Ωcmであり、飽和磁化が、42Am²/kgであった。

【0271】

【化4】



【0272】

【化5】

【0274】(キャリアNo.2の製造方法) 水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー重量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25μmのマグネ

イト粒子 640 部、0.6 μm のヘマタイト粒子 240 部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材 1 (平均粒径 35 μm , 飽和磁化 49 Am^2/kg) を得た。これ以外は、キャリア No. 1 と同様な製造方法でキャリア No. 2 を製造した。

【0275】得られたキャリアは、50% 粒径は 35 μm であり、50% 粒径の 2/3 以下の粒径 (2D/3 \geq) の粒子の含有量が 4.2 体積% であり、SF-1 の値は 112 であった。

【0276】さらに比抵抗が $8.8 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ であり、飽和磁化が 51 Am^2/kg であった。

・スチレン	80 部
・n-ブチルアクリレート	20 部
・カーボンブラック	12 部
・ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	1.0 部
・縮合系化合物	10 部
(〔飽和ポリエステル (テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノール A)〕	
・エステルワックス (半値幅 4 $^{\circ}\text{C}$ 、DSC ピーク 65 $^{\circ}\text{C}$)	15 部
・架橋剤 (ジビニルベンゼン)	0.25 部

別容器中で上記材料を 65 $^{\circ}\text{C}$ に保温し、TK 方式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000 rpm にて均一に溶解、分解した。これに、重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 3 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0280】反応容器中の前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65 $^{\circ}\text{C}$, N_2 パージ下において、TK 式ホモミキサーにて 12000 rpm で 10 分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パ

ドル攪拌翼で攪拌しつつ 65 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間重合反応させ、さらに 85 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、9 時間反応させた後、85 $^{\circ}\text{C}$ で蒸留を行った。

【0281】重合反応終了後、反応容器を冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、ブラックトナー母体 (Bk1) を得

(トナーの製造例 5)

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸及びトリメリット酸を縮合して得られたポリエステル樹脂	100 部
・カーボンブラック	8 部
・ジアルキルサリチル酸のジルコニウム錯化合物	4 部
・低分子量ポリプロピレン	4 部

上記原料をヘンシェルミキサーにより、予備混合を行い、二軸押出し式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1~2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級した後、機械的衝撃により球状化処理をし、重量平均粒径 7.3 μm のブラックトナー母体 (Bk2) を得た。

【0285】該ブラックトナー母体 Bk2 の円相当個数

* 【0277】以下にトナーの製造方法について説明する。

【0278】(トナーの製造例 1) 反応容器中のイオン交換水 10000 部に、0.1M- Na_2PO_4 水溶液 100 部ならびに 1M-HCl 水溶液を 85 部投入し、 N_2 パージしながら 65 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分保温した。TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000 rpm にて攪拌しながら、1.0M- CaCl_2 水溶液 60 部を一括投入し、pH=6.5 のリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を調製した。

【0279】一方、

80 部
20 部
12 部
1.0 部
10 部
15 部
0.25 部

※た。

【0282】該トナー (Bk1) の円相当個数平均径は 6.3 μm 、フロー式粒子像分析装置による平均円形度は 0.973、円形度の標準偏差は 0.033 であった。詳細は表 1 に示す。

【0283】(トナーの製造例 2~4 及び 7~14) 着色剤、ワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例 1 と同様にして重合体粒子ブラックトナー母体 (顔料カーボンブラック) Bk4~Bk5、イエロートナー母体 (顔料 C. I. Pigment Yellow 93) Y1~Y3、マゼンタトナー母体 (顔料キナクリドン) M1~M3、シアントナー母体 (顔料銅フタロシアニン) C1~C3 を得た。詳細は表 1 に示す。

【0284】

平均径は 6.5 μm 、フロー式粒子像分析装置による平均円形度は 0.962、円形度の標準偏差は 0.030 であった。詳細は表 1 に示す。

【0286】(トナーの製造例 6) ワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例 5 と同様にしてブラックトナー母体 (Bk3) を得た。

【0287】該ブラックトナー母体 Bk3 の円相当個数平均径は 6.5 μm 、フロー式粒子像分析装置による平

均円形度は0.945、円形度の標準偏差は0.037であった。詳細は表1に示す。

【0288】(比較用トナーの製造例1~4)着色剤及びワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例1と同様にして重合体粒子(Bk6~Bk7)、(Y4)、(M4)、(C4)を得た。詳細は表1に示す。

【0289】[実施例1]トナーの製造例1で得られたブラックトナー粒子(Bk1)100部と、平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)において、回転数3000rpm、攪拌時間1分間の条件下で混合し、その後平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を追加添加し、回転数3000rpmにおいてさらに3分間攪拌し、負摩擦帯電性のブラックトナーを得た。

【0290】このとき、トナー母体のC原子に対するSi原子の遊離率は1.4%、Ti原子の遊離率は12.3%であった。

【0291】このブラックトナー7部に対し、キャリアNo.1を93部混合して現像剤を調製し、製造例1の帯電ローラを備えた図3に示す構成のA3サイズのレーザビームプリンタを用いて、画像面積比率5%の画像50000枚の連続耐久試験を行った。10枚目と50000枚目に高温高湿環境下(30℃/80%)においてはベタ白画像とベタ黒画像をサンプルとして出力し、低温低湿環境下(10℃/15%)においてはハーフトーン画像を出力し、それぞれカブリと濃度安定性及び画像均一性と帯電ローラの汚染具合を評価した。

【0292】得られた出力画像は、高温高湿環境(30℃/80%)においてはカブリ、画像濃度安定性共に極めて良好な結果が得られた。低温低湿環境(10℃/15%)においても、ハーフトーン画像均一性が斑無く、きめ細やかであり、また、帯電ローラを目視観察したところ汚染は確認されなかった。

【0293】[実施例2]トナーの製造例2で得られたイエロートナー粒子(Y1)100部と、平均粒径0.25 μ mの疎水性シリカ粒子を0.7部及び平均粒径0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10Bにおいて、回転数3000rpm、攪拌時間4分間の条件下で混合し、負帯電性のイエロートナーを得た。

【0294】このとき、トナー母体のC原子に対するSi原子の遊離率は6.3%、Ti原子の遊離率は12.9%であった。

【0295】このイエロートナーを用いて、以下実施例1と同様に評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0296】[実施例3]トナーの製造例3で得られたマゼンタトナー粒子(M1)100部と、平均粒径0.0

1 μ mの疎水性シリカ0.7部をヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)において、回転数3000rpm、攪拌時間2分間の条件下で混合し、その後平均粒径が0.05 μ mであるチタニア微粒子1.0部を追加添加し、回転数3000rpmにおいてさらに2分間攪拌し、負摩擦帯電性のマゼンタトナーを得た。

【0297】このとき、トナー母体のC原子に対するSi原子の遊離率は1.2%、Ti原子の遊離率は22.2%であった。

【0298】このマゼンタトナーを用いて、以下実施例1と同様に評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0299】[実施例4~10]実施例1において用いるトナー粒子、外添剤の種類と添加量、帯電ローラ、キャリアを表1に示す様に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0300】[実施例11]実施例1においてマゼンタトナー粒子(M2)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数4000rpm、攪拌時間2分間の条件下で混合し、その後平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を追加添加し、回転数4000rpmにおいてさらに2分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0301】[実施例12]実施例1においてマゼンタトナー粒子(M3)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数4000rpm、攪拌時間2分間の条件下で混合し、その後平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を追加添加し、回転数4000rpmにおいてさらに2分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0302】[実施例13]実施例1においてシアントナー粒子(C2)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数3000rpm、攪拌時間1分間の条件下で混合し、その後平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を追加添加し、回転数2000rpmにおいてさらに1分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0303】[実施例14]実施例1においてシアントナー粒子(C3)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径0.05 μ mの疎水性シリカ粒子を0.

7部及び平均粒径0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10Bを用いて、回転数3000rpm、攪拌時間1分間の条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0304】[比較例1]実施例1においてブラックトナー粒子(Bk6)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数2000rpm、攪拌時間1分間の条件下で混合し、その後平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を追加添加し、回転数2000rpmにおいてさらに1分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0305】[比較例2]実施例1においてイエロートナー粒子(Y1)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数4000rpm、攪拌時間5分間の条件下で混合し、その後平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を追加添加し、回転数3000rpmにおいてさらに3分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0306】チャージアップが発生し、画像濃度の低下が見られた。

【0307】[比較例3]実施例1においてマゼンタトナー粒子(M4)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径0.05 μ mの疎水性シリカ粒子を0.7部及び平均粒径0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を、ヘンシェルミキサー10Bを用いて、回転数4000rpm、攪拌時間6分間の条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0308】チャージアップが発生し、画像濃度の低下が見られた。

【0309】[比較例4]実施例1においてシアントナー粒子(C4)100部を用い、外添条件を以下に示す様に、平均粒径0.05 μ mの疎水化シリカ微粒子0.7部を、ヘンシェルミキサー10B(三井三池化工機社製)を用いて、回転数4000rpm、攪拌時間5分間の条件下で混合し、その後平均粒径が0.3 μ mであるチタニア微粒子1.0部を追加添加し、回転数2000rpmにおいてさらに1分間攪拌する条件に変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0310】顕著なチャージアップが発生し、画像濃度の低下が見られた。

【0311】[比較例5]実施例1において、用いるトナ

一粒子と帯電ローラを表1に示すように変えた以外は同様の方法により評価した。トナーの物性値を表1に、評価結果を表2に示す。

【0312】上記実施例及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準を以下に示す。

【0313】<画像カブリ>カブリの測定は、REFLECTOMETER MODEL TC-6DS(東京電色社製)を用い測定した。ブラック/マゼンタトナー画像は、グリーンフィルターで、イエロートナー画像はブルーフィルターで、シアントナー画像はアンバーフィルターをそれぞれ使用し、標準紙とベタ白パターンのサンプルの反射率を測定して下記式により算出した。なお、初期カブリは10枚時サンプルにて、耐久カブリは50000枚時サンプルにて評価した。カブリ量1.5%以下は実質的にカブリの無い良好な画像であり、カブリ量が1.5%を超えるとカブリが目立った不鮮明な画像である。評価のランク分けは以下のようにおこなった。

【0314】カブリ(反射率；%)=(標準紙の反射率；%)-(サンプルの反射率；%)

◎：0.4%未満

○：0.4%以上0.8%未満

△：0.8%を超え1.5%未満

×：1.5%を超える

【0315】<画像濃度>画像濃度安定性の評価は、ベタ黒パターンのサンプルの、紙先端から3cmの部分の濃度を、中央、両端の3点測定し平均値を求める。濃度測定は、反射濃度計RD918(マクベス社製)でおこなった。評価のランク分けは、以下のようにおこなった。

・初期濃度

◎：10枚目の濃度が1.45以上

○：10枚目の濃度が1.40以上1.45未満

△：10枚目の濃度が1.35以上1.40未満

×：10枚目の濃度が1.35未満

・耐久濃度低下

◎：10枚目の濃度と50000枚目の濃度差が0.1未満

○：10枚目の濃度と50000枚目の濃度差が0.1以上0.2未満

△：10枚目の濃度と50000枚目の濃度差が0.2以上0.3未満

×：10枚目の濃度と50000枚目の濃度差が0.3以上

【0316】<ハーフトーン画像均一性>画像均一性の評価は、得られたハーフトーン画像と帯電ローラの表面観察から判断した。評価のランク分けは、目視により以下のようにおこなった。

◎：ハーフトーン画像の均一性は良好で、帯電ローラ表面もきれいなレベル

○：ハーフトーン画像の均一性は良好ではあるが、帯電ローラ表面には軽微な汚染物が見受けられるレベル

△：ハーフトーン画像の均一性はやや不良で、帯電ローラ表面の汚染物もはっきり認識できるレベル

×：ハーフトーン画像の均一性は不良で、帯電ローラ周期で濃度ムラが生じ、帯電ローラ表面の汚染物が非常に目に付くレベル

【0317】＜ドラム融着＞ドラム融着の評価は、得られた5% dutyの耐久画像と感光体の表面観察から判断した。評価のランク分けは、目視により以下のようにおこなった。

*

*◎：画像に融着起因の画像欠陥がなく、感光体表面もきれいなレベル

○：画像に融着起因の画像欠陥はないものの、感光体表面には軽微な融着物が見受けられるレベル

△：画像に融着起因の画像欠陥が5点未満存在し、感光体表面にも融着物がはっきり認識できるレベル

×：画像に融着起因の画像欠陥が5点以上存在し、感光体表面にも多数融着物が認識できるレベル

【0318】

【表1】

	帯電 ローラ No.	キャリア No.	ドラム構成物質										ドラム形状				ドラムの 半値幅 (°C)
			ドラム No.	Si			Ti			離型剤		円相当 個数平均径 (μm)	平均 円形度 (μm)	円形度 標準偏差			
				一次粒径 (μm)	含有量 (質量部)	逆離率 (%)	一次粒径 (μm)	含有量 (質量部)	逆離率 (%)	種類	含有量 (質量部)				DSCヒート (°C)		
実施例 1	1	1	Bk1	0.05	0.7	1.4	0.3	1.0	12.3	25	65	6.3	0.972	0.033	4.0		
実施例 2	1	1	Y1	0.25	0.7	6.3	0.3	1.0	12.9	20	65	6.4	0.974	0.031	4.0		
実施例 3	1	1	M1	0.01	0.7	1.2	0.05	1.0	22.2	20	70	6.3	0.972	0.032	4.0		
実施例 4	1	1	C1	0.05	0.7	1.4	0.05	1.0	12.3	20	65	6.3	0.973	0.031	4.0		
実施例 5	2	1	Bk2	0.05	0.7	1.3	0.3	1.0	12.4	20	70	6.5	0.962	0.030	4.5		
実施例 6	1	2	Bk3	0.05	0.7	1.1	0.3	1.0	11.8	20	80	6.5	0.945	0.037	5.0		
実施例 7	1	1	Bk4	0.05	0.7	0.9	0.3	1.0	10.9	25	50	6.3	0.972	0.032	3.0		
実施例 8	1	1	Bk5	0.05	2.5	15.8	0.3	0.7	28.7	20	75	6.3	0.968	0.034	9.0		
実施例 9	1	1	Y2	1.20	0.7	14.0	0.3	1.0	22.5	25	65	6.3	0.973	0.033	4.0		
実施例 10	1	1	Y3	0.05	0.7	1.1	0.3	0.05	5.8	20	65	6.4	0.974	0.031	4.0		
実施例 11	1	1	M2	0.05	0.7	0.4	0.3	1.0	13.0	20	70	6.3	0.972	0.032	4.0		
実施例 12	1	1	M3	0.05	0.7	2.0	0.3	1.0	1.5	20	65	6.3	0.973	0.031	4.0		
実施例 13	1	1	C2	0.05	0.7	18.0	0.3	1.0	20.0	20	65	6.3	0.974	0.031	4.0		
実施例 14	1	1	C3	0.05	0.7	6.5	0.3	1.0	38.0	20	65	6.3	0.973	0.033	4.0		
比較例 1	1	1	Bk6	0.05	0.7	22.5	0.3	1.0	29.8	25	65	6.3	0.972	0.033	4.0		
比較例 2	1	1	Y4	0.05	0.7	3.5	0.3	1.0	0.5	20	70	6.5	0.962	0.030	4.5		
比較例 3	1	1	M4	0.05	0.7	0.1	0.3	1.0	9.6	4	80	6.5	0.945	0.037	5.0		
比較例 4	1	1	C4	0.05	0.7	0.1	0.3	1.0	45.0	20	50	6.3	0.972	0.032	8.0		
比較例 5	3	1	Bk7	0.05	0.7	1.2	0.3	1.0	12.5	20	75	6.3	0.968	0.034	9.0		

【0319】

＊ ＊ 【表 2】

	画像濃度		カブリ		ハートン画像均一性		ドラム融着	
	初期	5 万枚	初期	5 万枚	初期	5 万枚	初期	5 万枚
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 8	◎	△	○	△	○	○	◎	◎
実施例 9	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎
実施例 10	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 11	◎	○	◎	△	◎	○	◎	◎
実施例 12	◎	△	◎	◎	◎	△	◎	◎
実施例 13	○	△	○	△	○	△	◎	○
実施例 14	○	△	○	△	△	△	◎	○
比較例 1	△	×	△	×	△	×	△	×
比較例 2	◎	×	△	○	○	×	◎	△
比較例 3	○	×	△	×	△	×	◎	◎
比較例 4	×	×	×	×	×	×	△	×
比較例 5	○	×	○	×	△	×	◎	△

【0320】

【発明の効果】 上記構成の本発明によれば、高温高湿環境下において多数枚の連続プリントを行っても、カブリの少ない濃度の安定した画像が得られ、ドラム融着を発生させないトナー及び画像形成方法が得られた。さらに低温低湿環境下において多数枚の連続プリントを行っても、帯電ローラへの汚染の少ない、画像均一性の良好なトナー及び画像形成方法も得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 画像形成方法の概略図である。

【図 2】 画像形成方法の概略図である。

※ 【図 3】 本発明に従う画像形成装置例の概略構成模型図である。

【図 4】 感光体の層構成模型図である。

【図 5】 感光体の層構成模型図である。

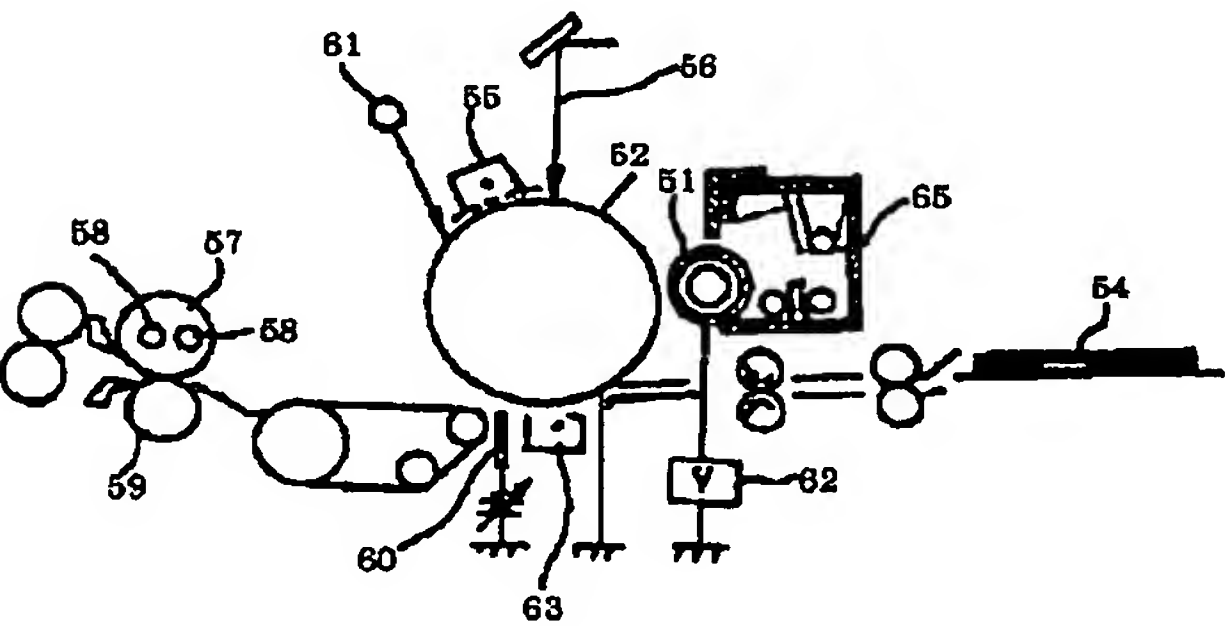
【図 6】 感光体の層構成模型図である。

【図 7】 感光体の層構成模型図である。

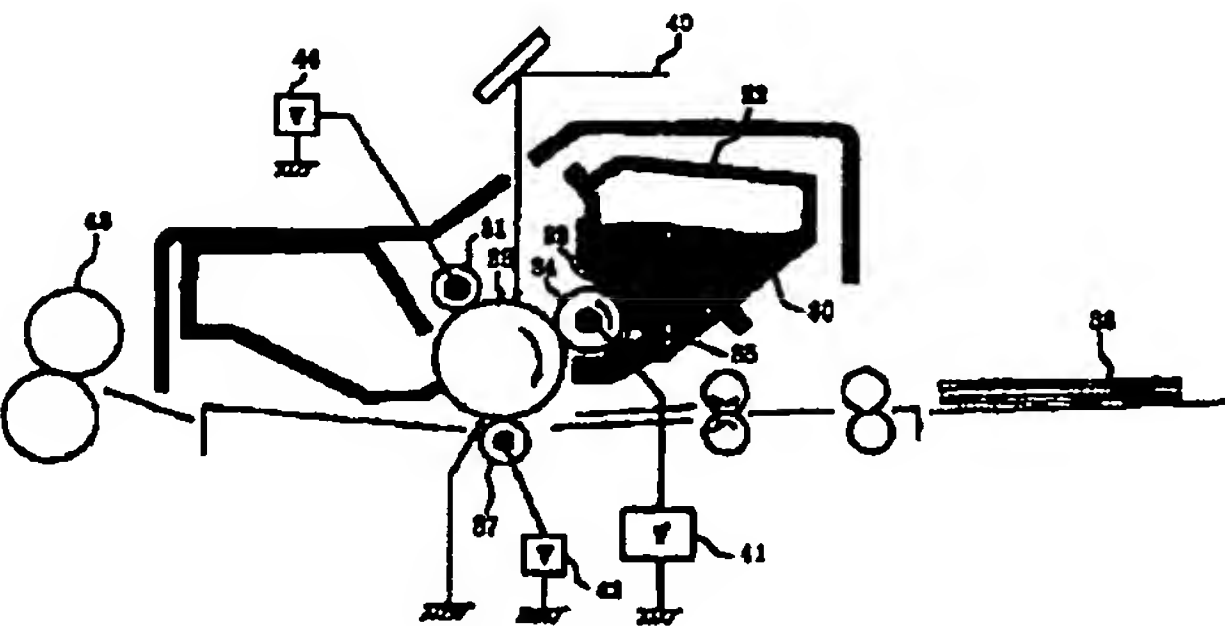
【符号の説明】

- 30
- 1 感光体
2 帯電手段
5 転写手段
- ※
- 4 b 現像スリーブ

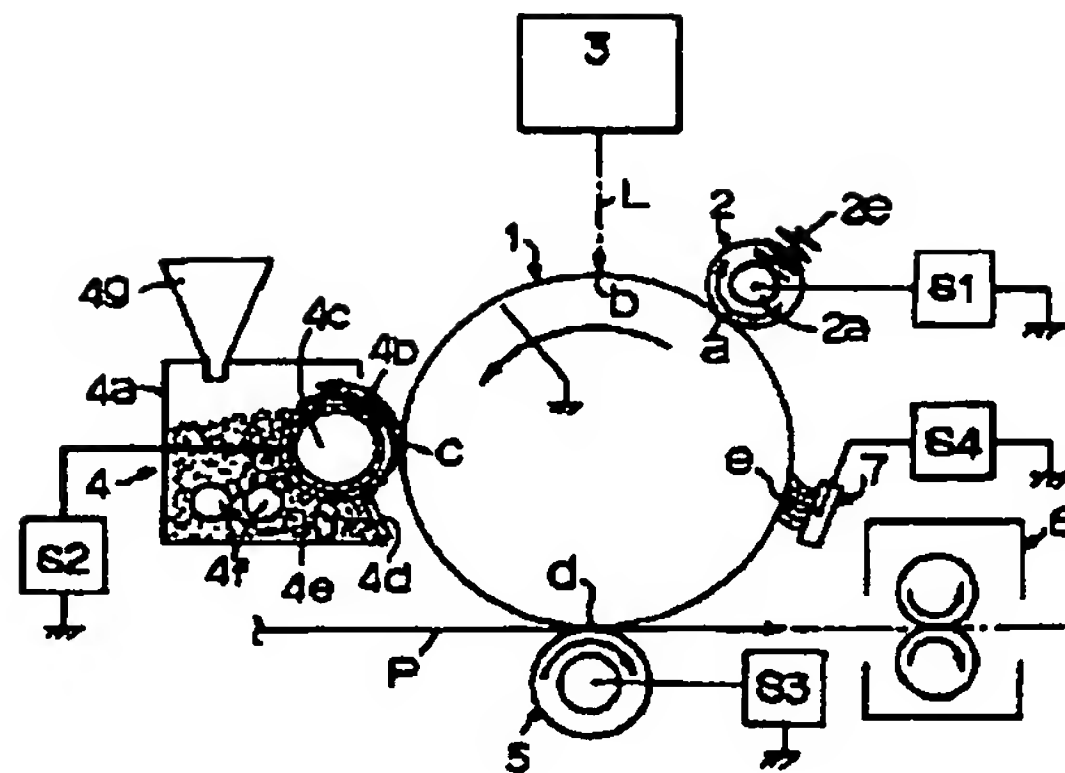
【図 1】



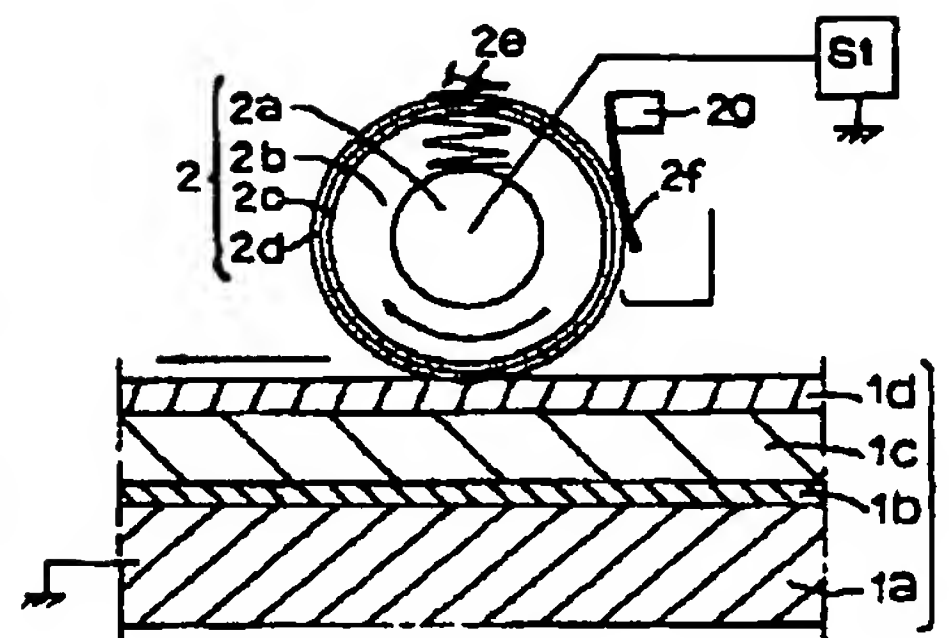
【図 2】



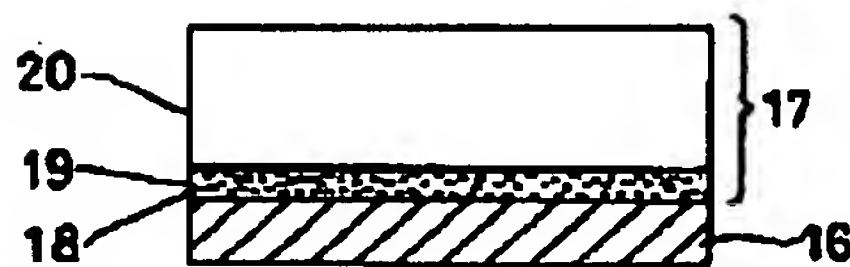
【図 3】



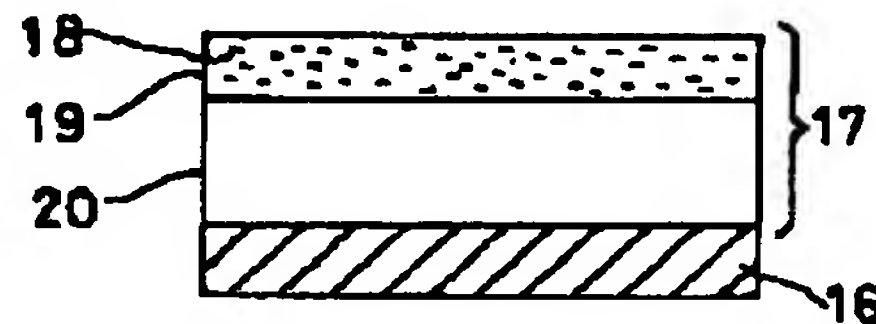
【図 4】



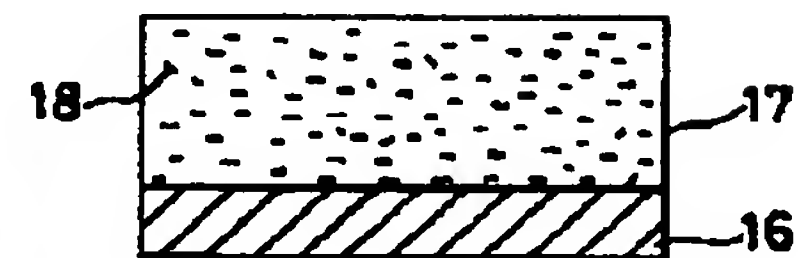
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
G 0 3 G 9/113		G 0 3 G 21/00	
15/02	1 0 1	9/10	3 3 1
15/08	5 0 7		3 1 1
21/00			3 5 1
		15/08	5 0 7 B
			5 0 7 L

(72) 発明者 谷内 信也
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 野中 克之
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 御厨 裕司
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 池田 直隆
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

F ターム (参考) 2H005 AA06 AA08 BA03 BA06 CA17
 CB03 CB07 CB13 EA01 EA02
 EA03 EA05 EA06 EA07 EA10
 2H077 AA37 AC16 AD06 AD13 AD31
 AE06 EA03 GA02
 2H134 GA01 GB02 HA03 HA05 HA12
 HA17 JA05 KD05 KG01 KG07
 KJ05 MA19
 2H200 FA01 FA02 FA08 FA19 GA23
 GA45 GB03 GB14 GB32 GB36
 GB37 HA03 HA28 HB12 HB22
 HB43 HB45 HB46 HB47 HB48
 LC04 MA03 MA08 MA12 MA20
 MB04 MC06 NA06 NA09 NA10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149856

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/107
G03G 9/113
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 21/00

(21)Application number : 2001-352671 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.11.2001 (72)Inventor : NAKAYAMA KENICHI
INABA KOJI
YANAI SHINYA
NONAKA KATSUYUKI
MIKURIYA YUJI
IKEDA NAOTAKA

(54) DEVELOPER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developer which gives images with little fog in continuous printing of many sheets by the method of cleaner-less image formation and which little contaminates a photoreceptor or an electrifying roller.

SOLUTION: The developer is used for the method of image formation in which the toner remaining on the photoreceptor after the transfer process is recovered while developing the electrostatic latent image. The electrifying means to electrify the photoreceptor surface is an electrifying roller having a conductive elastic layer. The ten-point average surface roughness (Rz) of the electrifying roller is smaller than the number average equivalent circular diameter D1 (μm) on the number basis in the equivalent circular diameter-circularity scattergram measured by a flow-type particle image measuring device. The developer is a two-component developer composed of a toner and a carrier. The isolation rate of Si atoms to C atoms derived from the matrix of the toner ranges from 0.3 to 20% and the isolation rate of Ti atoms ranges from 1.0 to 40%.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a charged roller characterized by comprising the following, It is characterized by 10 point average surface roughness (Rz) of this charged roller being smaller than circle equivalent number pitch-diameter D_1 (micrometer) of this toner in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus, A developer, wherein a developer is a two component developer which consists of a toner and a carrier, and a liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner is 0.3 thru/or 20% and a liberation rate of Ti atoms is 1.0 thru/or 40%.
A photo conductor.

An electrifying means charged in a photo conductor side.

An information writing means which forms an electrostatic latent image in a photo conductor by which charging processing was carried out.

A developing means which supplies a toner of a developer to an electrostatic latent image, and visualizes an electrostatic latent image, An electrifying means which is a developer used for an image formation method which collects toners which have a transfer means which transfers a visualized toner image to a transfer material, and remain on a photo conductor after a transfer process by development and combination of an electrostatic charge latent image, and is charged in this photo conductor side is a conductive elastic layer.

[Claim 2] The developer according to claim 1, wherein a liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner is 0.3 thru/or 12% and a liberation rate of Ti atoms is 1.0 thru/or 30%.

[Claim 3] The developer according to claim 1 or 2, wherein relation between a liberation rate (Sif) of Si atom and a liberation rate (Tif) of Ti atoms to C atom of parent origin of this toner in a relation of $Tif \geq Sif$ is.

[Claim 4] The developer according to any one of claims 1 to 3, wherein this toner contains 0.05 thru/or 2.5 mass parts of silica particles to toner parent 100 mass part at least as an external additive.

[Claim 5] The developer according to any one of claims 1 to 4, wherein this toner contains 0.05 thru/or 2.5 mass parts of titania particles to toner parent 100 mass part at least as an external additive.

[Claim 6] The developer according to any one of claims 1 to 5, wherein mean particle diameter of an external additive of this toner is 0.005 thru/or 0.8

micrometer.

[Claim 7]The developer according to any one of claims 1 to 6, wherein this toner is a toner which contains binding resin, colorant, and a release agent at least and half breadth in an endothermic peak of differential-thermal-analysis measurement (DSC) of this toner is 10 ** or less.

[Claim 8]The developer according to any one of claims 1 to 7, wherein endothermic peak values in a DSC endothermic curve of a release agent contained in this toner are 50 ** thru/or 120 **.

[Claim 9]The developer according to any one of claims 1 to 7, wherein endothermic peak values in a DSC endothermic curve of a release agent contained in this toner are 60 ** thru/or 100 **.

[Claim 10]The developer according to any one of claims 1 to 9, wherein weight average molecular weight (Mw) of this release agent is 300 thru/or 1,500.

[Claim 11]The developer according to any one of claims 1 to 9, wherein weight average molecular weight (Mw) of this release agent is 400 thru/or 1,250.

[Claim 12]The developer according to any one of claims 1 to 11, wherein 10 point average surface roughness (Rz) of this charged roller is 5 micrometers or less.

[Claim 13]The developer according to any one of claims 1 to 11, wherein 10 point-average-surface-roughness surface roughness (Rz) of this charged roller is 3 micrometers or less.

[Claim 14]The developer according to any one of claims 1 to 13, wherein the degrees of mean circle form in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus of this toner are 0.950 thru/or 0.999.

[Claim 15]The developer according to any one of claims 1 to 14, wherein the degrees of mean circle form of this toner are 0.950 thru/or 0.999 and circularity standard deviation is less than 0.040.

[Claim 16]The developer according to any one of claims 1 to 14, wherein the degrees of mean circle form of this toner are 0.950 thru/or 0.995 and circularity standard deviation is less than [0.015 or more] 0.035.

[Claim 17]The developer according to any one of claims 1 to 14 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being 0.015 thru/or less than 0.035 by 0.970 thru/or 0.995.

[Claim 18]This career is a magnetic body distributed coated carrier, and a path by volume average of this career 50% 15 thru/or 60 micrometers, The developer according to any one of claims 1 to 17 with which content of particles of 2/3 or less particle diameter ($2D/3 \geq$) of particle diameter is characterized by SF-1 being 100 thru/or 130 50% below as for 5 volume %.

[Claim 19]The developer according to any one of claims 1 to 18 being the magnetic body distributed coated carrier which this career had the core which distributed metallic compounds in binding resin, and carried out the coat of the core surface by resin.

[Claim 20]The developer according to any one of claims 1 to 19 characterized by the following.

These careers are at least two or more kinds of metallic-compounds particles. To this binding resin, a rate of metallic compounds is 80 thru/or 99 mass %, one side of these metallic-compounds particles is a ferromagnetic, another side is a non-magnetic metal compound of high resistance from this ferromagnetic, and a

rate of a ferromagnetic is 50 thru/or 95 mass % to a metallic-compounds particle total amount.

[Claim 21]The developer according to any one of claims 1 to 20 with which this career is characterized by specific resistance's being 1×10^8 thru/or 1×10^{16} omega-cm, and intensity of magnetization in 1000/4pi (kA/m) being 20 thru/or 100 (Am^2/kg).

[Claim 22]The developer according to any one of claims 1 to 21 which a ferromagnetic in this career is magnetite and is characterized by one being hematite at least of high resistance metallic compounds.

[Claim 23]The developer according to any one of claims 1 to 22, wherein binding resin in this career consists of thermosetting resin and has the structure of cross linkage.

[Claim 24]The developer according to any one of claims 1 to 23, wherein binding resin in this career is phenol resin.

[Claim 25]In this image formation method, it is located in the upper stream from this electrifying means, and has a toner electrification amount control means charged in a toner on a photo conductor side, Charging processing of the toner which remains on a photo conductor after a transfer process is carried out to normal polarity by said toner electrification amount control means, The developer according to any one of claims 1 to 24 using electrification quantity of an absolute value smaller than an absolute value of electrification quantity when charging processing is carried out by said toner electrification amount control means at the same time said photo conductor side is charged in said electrifying means.

[Claim 26]The developer according to any one of claims 1 to 25, wherein this electrifying means is a contact electrifying system.

[Claim 27]The developer according to any one of claims 1 to 26, wherein this electrifying means impresses a vibration electric field.

[Claim 28]The developer according to any one of claims 1 to 27, wherein this information writing means is an exposure means.

[Claim 29]It is a charged roller characterized by comprising the following, An image formation method of development and recovery, wherein 10 point average surface roughness (R_z) of this charged roller is smaller than circle equivalent number pitch-diameter D_1 (micrometer) of this toner in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus.

A photo conductor.

An electrifying means charged in a photo conductor side.

An information writing means which forms an electrostatic latent image in a photo conductor by which charging processing was carried out.

A developing means which supplies a toner of a developer to an electrostatic latent image, and visualizes an electrostatic latent image, In an image formation method which collects toners which have a transfer means which transfers a visualized toner image to a transfer material, and remain on a photo conductor after a transfer process by development and combination of an electrostatic charge latent image, An electrifying means which is characterized by a developer's being a two component developer which consists of a toner and a career, and a

liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner being 0.3 thru/or 20%, and a liberation rate of Ti atoms being 1.0 thru/or 40%, and is charged in this photo conductor side is a conductive elastic layer.

[Claim 30]The image formation method according to claim 29, wherein a liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner is 0.3 thru/or 12% and a liberation rate of Ti atoms is 1.0 thru/or 30%.

[Claim 31]The image formation method according to claim 29 or 30, wherein relation between a liberation rate (Sif) of Si atom and a liberation rate (Tif) of Ti atoms to C atom of parent origin of this toner in a relation of $Tif \geq Sif$ is.

[Claim 32]The image formation method according to any one of claims 29 to 31, wherein this toner contains 0.05 thru/or 2.5 mass parts of silica particles to toner parent 100 mass part at least as an external additive.

[Claim 33]The image formation method according to any one of claims 29 to 32, wherein this toner contains 0.05 thru/or 2.5 mass parts of titania particles to toner parent 100 mass part at least as an external additive.

[Claim 34]The image formation method according to any one of claims 29 to 33, wherein mean particle diameter of an external additive of this toner is 0.005 thru/or 0.8 micrometer.

[Claim 35]The image formation method according to any one of claims 29 to 34, wherein this toner is a toner which contains binding resin, colorant, and a release agent at least and half breadth in an endothermic peak of differential-thermal-analysis measurement (DSC) of this toner is 10 ** or less.

[Claim 36]The image formation method according to any one of claims 29 to 35, wherein endothermic peak values in a DSC endothermic curve of a release agent contained in this toner are 50 ** thru/or 120 **.

[Claim 37]The image formation method according to any one of claims 29 to 35, wherein endothermic peak values in a DSC endothermic curve of a release agent contained in this toner are 60 ** thru/or 100 **.

[Claim 38]The image formation method according to any one of claims 29 to 37, wherein weight average molecular weight (Mw) of this release agent is 300 thru/or 1,500.

[Claim 39]The image formation method according to any one of claims 29 to 37, wherein weight average molecular weight (Mw) of this release agent is 400 thru/or 1,250.

[Claim 40]The image formation method according to any one of claims 29 to 39, wherein 10 point average surface roughness (Rz) of this charged roller is 5 micrometers or less.

[Claim 41]The image formation method according to any one of claims 29 to 39, wherein 10 point-average-surface-roughness surface roughness (Rz) of this charged roller is 3 micrometers or less.

[Claim 42]The image formation method according to any one of claims 29 to 41, wherein the degrees of mean circle form in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus of this toner are 0.950 thru/or 0.999.

[Claim 43]The image formation method according to any one of claims 29 to 42, wherein the degrees of mean circle form of this toner are 0.950 thru/or 0.999 and circularity standard deviation is less than 0.040.

[Claim 44]The image formation method according to any one of claims 29 to 42, wherein the degrees of mean circle form of this toner are 0.950 thru/or 0.995 and circularity standard deviation is less than [0.015 or more] 0.035.

[Claim 45]The image formation method according to any one of claims 29 to 42 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being 0.015 thru/or less than 0.035 by 0.970 thru/or 0.995.

[Claim 46]This career is a magnetic body distributed coated carrier, and a path by volume average of this career 50% 15 thru/or 60 micrometers, The image formation method according to any one of claims 29 to 45 with which content of particles of $2/3$ or less particle diameter ($2D/3 \geq$) of particle diameter is characterized by SF-1 being 100 thru/or 130 50% below as for 5 volume %.

[Claim 47]The image formation method according to any one of claims 29 to 46 being the magnetic body distributed coated carrier which this career had the core which distributed metallic compounds in binding resin, and carried out the coat of the core surface by resin.

[Claim 48]The image formation method according to any one of claims 29 to 47 characterized by the following.

These careers are at least two or more kinds of metallic-compounds particles. To this binding resin, a rate of metallic compounds is 80 thru/or 99 mass %, one side of these metallic-compounds particles is a ferromagnetic, another side is a non-magnetic metal compound of high resistance from this ferromagnetic, and a rate of a ferromagnetic is 50 thru/or 95 mass % to a metallic-compounds particle total amount.

[Claim 49]The image formation method according to any one of claims 29 to 48 with which this career is characterized by specific resistance's being 1×10^8 thru/or 1×10^{16} omega-cm, and intensity of magnetization in $1000/4\pi$ (kA/m) being 20 thru/or 100 (Am^2/kg).

[Claim 50]The image formation method according to any one of claims 29 to 49 which a ferromagnetic in this career is magnetite and is characterized by one being hematite at least of high resistance metallic compounds.

[Claim 51]The image formation method according to any one of claims 29 to 50, wherein binding resin in this career consists of thermosetting resin and has the structure of cross linkage.

[Claim 52]The image formation method according to any one of claims 29 to 51, wherein binding resin in this career is phenol resin.

[Claim 53]In this image formation method, it is located in the upper stream from this electrifying means, and has a toner electrification amount control means charged in a toner on a photo conductor side, Charging processing of the toner which remains on a photo conductor after a transfer process is carried out to normal polarity by said toner electrification amount control means, The image formation method according to any one of claims 29 to 52 using electrification quantity of an absolute value smaller than an absolute value of electrification quantity when charging processing is carried out by said toner electrification amount control means at the same time said photo conductor side is charged in said electrifying means.

01,2000 140000,8 [CLAIMS] 0/0 1-2

[Claim 54]The image formation method according to any one of claims 29 to 53, wherein this electrifying means is a contact electrifying system.

[Claim 55]The image formation method according to any one of claims 29 to 54, wherein this electrifying means impresses a vibration electric field.

[Claim 56]The image formation method according to any one of claims 29 to 55, wherein this information writing means is an exposure means.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In a xerography or an electrostatic printing method, about the developer and image formation method which perform formation and development of an electric latent image, this invention is divided and relates to the image formation method to which development of an electrostatic charge latent image and recovery of transfer residual toner are carried out by a combination means.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, many methods are known as a xerography. Generally use a photoconductivity substance and an electrostatic charge latent image is formed on a photo conductor by various means. Subsequently, after developing negatives with a toner in this latent image, forming a toner image and transferring a toner image to the transfer material like paper if needed, a toner image is established on a transfer material by heat, a pressure, heat pressing, etc., and a copy or printed matter is obtained. The particle toner which remained on the photo conductor without being transferred on a transfer material is removed from on a photo conductor by the cleaning process.

[0003] About the cleaning process of the photo conductor, means, such as braid cleaning, fur brush cleaning, and roller cleaning, were used conventionally. This means fails to scratch the transfer residual toner on a photo conductor dynamically, or it drives, and comes, and it stops it, and catches a transfer residual toner to a waste toner container. Therefore, it originates in the member which constitutes such a means being pressed against the photo conductor surface, and was easy to produce a problem. For example, the photo conductor surface is worn out by pressing a cleaning member strongly.

[0004] Since a cleaning means was provided, it had become a neck when the whole device becomes large inevitably and miniaturization of a device is aimed at.

[0005] It looks forward to the system out of which waste toner does not come from the viewpoint of ecology in recent years. For example, the image forming device which adopted the art called development and cleaning or cleaner loss to JP, 5-69427, B is proposed. One picture is formed per one photo conductor revolution, and the influence of transfer residual toner is kept from appearing in an identical image in this image forming device. In JP, 64-20587, A, JP, 2-259784, A, JP, 4-50886, A, and JP, 5-165378, A. Transfer residual toner was scattered and it scattered on the photo conductor by the member, and by un-patternizing, even

when multiple-times use of the photo conductor same surface is carried out per picture, the method of being hard to actualize on a picture is proposed.

[0006] However, when using the above-mentioned process, to be sure, it is a cleanerless system, but when impressing voltage to the member for un-patternizing residual toner, and a member, it is difficult [it] to miniaturize the whole device with the incidental device.

[0007] An image forming device which has a system out of which waste toner does not come for the above reason in the meaning of the miniaturization in consideration of the request to office space-saving-izing of a device and also effective use of a toner was desired.

[0008] On the other hand, about a photo conductor electrifying process, there is an electrifying method using the corona discharge called what is called corotron and scorotron. Charge members, such as a roller, a fur brush, or a braid, were contacted on the photo conductor surface, the electrifying method which suppressed ozone evolution as much as possible by forming discharge in the narrow space near [the] the contacting parts was developed, and it has resulted in utilization.

[0009] However, in the electrifying method using corona discharge, Since a lot of ozone was generated when generating corona discharge especially negative, or a positive corona, the electrophotography device had the necessity of providing the filter for ozone capture, and there was a problem of enlargement of a device or a running cost rising.

[0010] Then, although the electrifying method which suppressed ozone evolution as much as possible by forming discharge in narrow space was developed, it is in the tendency which the toner fusion to a photo conductor top and the problem of charged roller contamination tend to generate in the method charged by making photo conductors, such as a braid and a roller electrifying system, contact. When these contact electrifying systems were especially introduced into a cleanerless system, about the photo conductor weld and charged roller contamination by a transfer residual toner, it had to become severer conditions and the further technical technical problem had to be cleared.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, when a copying machine and a printer were designed based on the concept of ecology, introduction of a cleanerless system and a contact electrifying system is suitable composition, and an image formation method which can maintain a high-definition picture over a long period of time also in these composition was desired. That is, while suppressing a charged roller and photo conductor contamination as much as possible and being able to be equal to long-term use, an image formation method which does not have fogging and where image concentration was stabilized was desired.

[0012] setting the purpose of this invention to the Cree nares image formation method -- the bottom of a high-humidity/temperature environment -- many -- even if it performs the continuous print of several sheets, there is fogging in providing the developer and image formation method with which the picture where concentration was stabilized few is acquired.

[0013] setting other purposes of this invention to the Cree nares image formation method -- the bottom of a high-humidity/temperature environment -- many --

even if it performs the continuous print of several sheets, there is little contamination to a photo conductor and there is in providing the developer and image formation method which do not generate drum weld.

[0014] setting other purposes of this invention to the Cree nares image formation method -- the bottom of low-humidity/temperature environment -- many -- even if it performs the continuous print of several sheets, there is little contamination to a charged roller and it is in providing the good developer and image formation method of image uniformity.

[0015]

[Means for Solving the Problem] An information writing means by which this invention forms an electrostatic latent image in a photo conductor in which charging processing was carried out to a photo conductor and an electrifying means charged in a photo conductor side, A developing means which supplies a toner of a developer to an electrostatic latent image, and visualizes an electrostatic latent image, It is a developer used for an image formation method which collects toners which have a transfer means which transfers a visualized toner image to a transfer material, and remain on a photo conductor after a transfer process by development and combination of an electrostatic charge latent image, An electrifying means charged in this photo conductor side is a charged roller which has a conductive elastic layer, It is characterized by 10 point average surface roughness (Rz) of this charged roller being smaller than circle equivalent number pitch-diameter D_1 (micrometer) of this toner in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus, It is related with a developer, wherein a developer is a two component developer which consists of a toner and a career, and a liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner is 0.3 thru/or 20% and a liberation rate of Ti atoms is 1.0 thru/or 40%.

[0016] An information writing means by which this invention forms an electrostatic latent image in a photo conductor in which charging processing was carried out to a photo conductor and an electrifying means charged in a photo conductor side, A developing means which supplies a toner of a developer to an electrostatic latent image, and visualizes an electrostatic latent image, In an image formation method which collects toners which have a transfer means which transfers a visualized toner image to a transfer material, and remain on a photo conductor after a transfer process by development and combination of an electrostatic charge latent image, A developer is a two component developer which consists of a toner and a career, and a liberation rate of Si atom to C atom of parent origin of this toner is 0.3 thru/or 20%, And it is characterized by a liberation rate of Ti atoms being 1.0 thru/or 40%, An electrifying means charged in this photo conductor side is a charged roller which has a conductive elastic layer, It is related with an image formation method of development and recovery, wherein 10 point average surface roughness (Rz) of this charged roller is smaller than circle equivalent number pitch-diameter D_1 (micrometer) of this toner in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The principle of the cleaner loess image formation

method using a development and cleaning method is explained. I hear that controlling the electrified polarity of the toner on the photo conductor in electro photography each process and electrification quantity and a reverse developing method are used for the principle, and there is.

[0018]When the photo conductor of minus electrostatic property and the toner of minus electrostatic property are used, in the transfer process, the image visualized by the positive polarity transfer member is transferred by the transfer material. With the relation between the kind (difference between thickness, resistance, a dielectric constant, etc.) of transfer material, and an image face product, the electrified polarity of a transfer residual toner is changed from plus to minus. However, by the negative polarity charge members at the time of the photo conductor of minus electrostatic property being charged, even if even a transfer residual toner becomes positive polarity in a transfer process with the photo conductor surface, electrified polarity can be uniformly arranged to the minus side. So, when reversal development is used as a developing method, on the bright section potential part which should be developed, the transfer residual toner electrified in minus remains, a transfer residual toner can draw near to the direction of the relation top toner support of a developing electric field at the dark space potential which should be developed and which does not come out, and a toner does not remain on a dark space potential part.

[0019]It explains concretely using drawing 1.

[0020]With the toner charged in negative polarity with the developer which has the toner supported on the toner support (developing roller) 51, and a career, the electrostatic charge latent image on the photo conductor 52 of minus electrostatic property is acquired, and a toner image is acquired by reversal development. The toner image on a photo conductor is transferred by the transfer material 54 by the corona-transfer electrifying device 53 which impressed plus bias. The toner which cannot be transferred to a transfer material remains on the photo conductor 52 as a transfer residual toner.

[0021]This transfer residual toner contains the particle toner which serves as positive polarity in response to positive polarity transfer bias. When a transfer residual toner is charged in negative polarity in the photo conductor 52 surface with the corona-electrical-charging machine 55, the particle toner used as positive polarity is changed into negative polarity.

[0022]Therefore, the toner on the photo conductor 52 which passed the corona-electrical-charging machine 55 is negative polarity uniformly, and photo conductor surface potential is also the Nay Massu polarity.

[0023]Subsequently, an electrostatic charge latent image is formed by the image exposure 56, and the electrostatic charge latent image of the photo conductor 52 is developed with the developing roller 51 which supported the toner. Although an image exposure part (bright section potential part) is developed in reversal development, The electrostatic force which draws the bias impressed to the developing roller 52 to the toner side to the negative polarity toner which exists on a non-exposed area (dark space potential part) by being located between a photo conductor non-exposed area and exposure part potential can be used, and the toners of a transfer residue can be collected.

[0024]Although the power which remains on the photo conductor surface works to the negative polarity toner which exists on an exposure part, it is a portion in

which a toner image is formed originally, and a problem is not produced.

[0025] Drawing 2 is a cartridge system for monocomponent toner using the transfer roller 37 which impressed plus bias as a transfer electrification means using the charged roller 31 as a means by which the photo conductor 36 surface is charged in negative polarity.

[0026] Although it is possible to enforce the Cree nares image formation method by development and cleaning by controlling the electrified polarity of a transfer residual toner also in which an above-mentioned system, When an electrifying means was a corona-electrical-charging machine, the control problem of ozone not only remains, but in continuation **** printing in severe environment, it could not collect toners thoroughly yet but the further improvement was desired.

[0027] In order to respond to reinforcement of the machine in which demand is increasing increasingly in recent years, and high speed-ization, a two-ingredient development system as shown in drawing 3 is held as a more suitable system.

[0028] Next, the two component developer used by this invention is explained.

[0029] Minute particle toner a dry type binary system developer on the comparatively big carrier particle surface, It is held by the electric force generated by friction of both particles, and particle toner must have a size of exact electrostatic property and an electric charge which are certainly preferentially drawn to the image domain of the request on a photo conductor.

[0030] The career must always carry out frictional electrification of the particle toner to electrification quantity sufficient with polarity considered as a request during prolonged use.

[0031] However, if continuation **** is performed over a long period of time, a toner deteriorates in generation of heat by the collision between the developer particles by several multi-sheet copy, the mechanical collisions of the collision with developer particles and a developing-machine style, etc., or these operations, and electrification performances are inferior. Since a degradation toner, isolation external additives, and those aggregates are inferior to development nature or recovery nature, the photo conductor surface, and a charged roller and a carrier surface are polluted. Especially, in a development and recovery method, in order for there to be no cleaner, it is necessary to control degradation of ** as much as possible.

[0032] In order that photo conductor contamination and charged roller contamination may disturb a latent image, that of a halftone image causes fatal image defects, such as an azalea, as a result.

[0033] Contamination of a career will reduce remarkably imaging quality including generating of the toner scattering due to an electrifying characteristic fall, or ground fogging, and aggravation of density reproducibility. Therefore, the whole developer must be exchanged if this career SUPENTO-ization becomes severe.

[0034] In order to give the suitable mobility for a developer, and TORIBO grant nature for the purpose of preventing these image defects, it is publicly known as an effective means to carry out externally adding of the inorganic particles, such as silica, to a toner. However, if the adhesion to the toner of an external additive is weak, an isolation external additive will cause a photo conductor, a charged roller, and career contamination. If the adhesion to a toner is strengthened conversely, an external additive will be firmly driven in into a toner, the fluid grant effect of an external additive will fade, and the TORIBO grant nature of an external additive

becomes remarkable, and the charge up becomes severe.

[0035]Then, as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, the free state of the suitable external additive which suppresses a charged roller and photo conductor contamination as much as possible also in a development and recovery method, and starts neither career contamination nor the charge up was found out.

[0036]Namely, in the two-ingredient image formation method by the toner with which the particles which contain a silica atom as the main ingredients, and the particles which contain a titanium atom as the main ingredients were added, In the system which combined the development and recovery method and the charged roller, the free state whose liberation rate of Ti atoms the liberation rate of Si atom to C atom of the parent origin of this toner is 0.3 thru/or 20%, and is 1.0 thru/or 40% found out that it was the free state matched the optimal.

[0037]The reason is considered as follows.

[0038]If Ti system particles are added, generally sharp-ization of electrification is known as the operation, but. This invention persons thought that the particles of not only the effect of preventing superfluous electrification of the toner by adhesion Ti system particles itself but the separated Ti system had also played the role which eases the excessive TORIBO grant from a career. what each liberation rate is set as a mentioned range for -- many -- after the print of several sheets, the conveyance nature of a developer is kept good, and frictional electrification nature is stabilized.

[0039]Even if it adds Ti system particles as the liberation rate of Si atom is less than 0.3%, it is difficult to prevent the charge up. If the isolation silica beyond a certain rate does not exist to the silica system particles adhering to a toner surface as a cause, it will be surmised that the toner electrification effect by the rubbing of a carrier particle or a stirring member becomes superfluous.

[0040]It is called for that the liberation rate of Ti atoms is 1.0% or more. The relaxation effect of TORIBO fades that it is less than 1.0%, and it is accepted that a charge-up preventive effect is not demonstrated, either.

[0041]the case where the liberation rate of Si atom exceeds 20% and the case where the liberation rate of Ti atoms exceeds 40% -- many, in the print of several sheets, the photo conductor and charged roller contamination by the development of an isolation external additive occur a sleeve and a career are not only polluted, but, and remarkable deterioration of imaging quality takes place.

[0042]As a more desirable range, the liberation rate of Si atom is 0.3 thru/or 12%, and endurance and the latitude of an environmental variation spread and it is desirable.

[0043]By what average surface roughness of the charged roller like this invention is made for smaller than circle equivalent number pitch-diameter D_1 (micrometer)

of a toner at this system. It controls greatly that the substance of the toner origin damaged by continuation **** printing is advanced and accumulated in the crevice of a charged roller, and charged roller contamination is decreased substantially.

Photo conductor contamination when a number of sheets printed increases is also controlled, the operation effect like **** is heightened further, in a development and recovery method, fogging control is good, weld does not have it, either, and this considers that a homogeneous good picture is what is made available.

[0044]As for 10 point average surface roughness on the surface of a charged roller of this invention (R_z , JIS-B0601), it is preferred that it is 6 micrometers or less. It

is 5 micrometers or less preferably. It is 3 micrometers or less still more preferably. When a mentioned range is exceeded, in order for a discharging amount to increase and to erode the photo conductor which is a charge body, what is called photo conductor **** is promoted, and there is a possibility of contracting the life.

[0045]As a result of this invention persons' inquiring in more detail, in order to have stabilized the toner electrification amount further, it found the desirable thing that the relation between the liberation rate (Sif) of Si atom and the liberation rate (Tif) of Ti atoms to C atom of the parent origin of a toner in the relation of $Tif \geq Sif$ is. Although the detailed mechanism is unknown, it is filling such a relation and not only charge-up prevention but the effect which controls change of toner TORIBO by durability is accepted.

[0046]It is preferred to contain 0.05 thru/or 2.5 mass parts and 0.05 thru/or 2.5 mass parts of titania particles for the silica particle to toner parent 100 mass part as an external additive to toner parent 100 mass part. The effect as an external additive fades that they are less than 0.05 mass parts. If 2.5 mass parts are exceeded, the conveyance nature fall of a sleeve may take place.

[0047]The mean particle diameter of an external additive is wanted still more preferably to be 0.005 thru/or 0.8 micrometer. With the mean particle diameter said here, in the enlargement by an electron microscope, 50 pieces - about 200 major axes of an external additive are measured, and it asks from those average value. When a primary particle is the condensed external additive, it considers that the condensed particles are one particle, and let the major axis be the particle diameter of this particle. Although it is a desirable method to observe the external additive to be used individually, respectively and to compute mean particle diameter, measurement is possible also from the toner particle surface after externally adding was carried out. In that case, the measured particle diameter is made into number frequency distribution, is illustrated (for example, 0.005-micrometer interval), and let the peak be mean particle diameter. When there are two or more peaks, it is considered that each peak is mean particle diameter.

[0048]In order to make the liberation rate of Si atom and Ti atoms into the suitable range, the publicly known externally adding method can be used. Agitation means suitable in order to manufacture the toner of this invention cannot be limited especially if externally adding adhesion is carried out mechanically, and they can be performed using a publicly known agitating device. A Henschel mixer, a homogenizer, etc. are used and a Henschel mixer can be used more preferably.

[0049]The method of measuring the liberation rate of Si atom and Ti atoms to the carbon atom of a toner parent, The Society of Electrophotography of Japan annual meeting (a total of 95 times), "Japan Hardcopy'97" collected papers, It can carry out using "toner analysis by a new externally adding valuation method-particle analyzer -", Toshiyuki Suzuki, Hisao Takahara, the Society of Electrophotography of Japan sponsorship, and the toner analytical method currently indicated without 9-July 11, 1997. By introducing particle toner into plasma, this toner analytical method excites particle toner, and analyzes by detecting the emission spectrum accompanying this excitation. According to this analytical method, it is possible to carry out simultaneous detection of the emission spectrum accompanying excitation of base of two or more yuan, and it can measure also about the periodicity of an emission spectrum further.

[0050]Synchronicity was used as a method of searching for the liberation rate of an external additive. Although the element contained in the same particles produces an excited light spectrum (synchronous spectrum) in a same synchronization, the element which exists alone like an external additive isolation thing on the other hand produces an excited light spectrum (asynchronous spectrum) independently, without synchronizing with a toner parent. By asking for asynchronous/synchronization of the excited light spectrum originating in each of these elements quantitatively, the liberation rate of the specific element to a toner parent was searched for.

[0051]In this application, it regarded as an external additive of isolation of the atom which does not synchronize based on the synchronous difference of the emission spectrum accompanying excitation of the carbon atom originating in a mother particle, and the emission spectrum accompanying excitation of Si atom and Ti atoms originating in an external additive, and was considered as the liberation rate of the external additive with the ratio.

[0052]After measuring on condition of the following, using PT1000 by YOKOGAWA ELECTRIC CORP. as a concrete measuring method, the synchronicity of luminescence of Si atom on the basis of C atom and Ti atoms was applied to the following formulas, and the liberation rate was searched for.

[0053]

C atom detection number: in <the measuring condition of PT1000 by YOKOGAWA ELECTRIC CORP.>, and one measurement -- 500 - 2500, and noise cut level: -- or less 1.5 and sorting time: -- 20digits and gas: -- O₂ -- 0.1%, helium gas and analysis wavelength: -- C atom : 247.860nmSi atom: -- 288.160nmTi atom: -- 334.900-nm and used channel: -- C atom : liberation-rate (count number of C atom, simultaneously the atom which did not emit light)/3 or 4Si atom: -- 1 or 2Ti-atoms: -- 1 or 2, and each atom. (Count number of the atom which did not emit light simultaneously with C atom and the count number +C atom of the atom which emitted light simultaneously) x100 (%)

[0054]It used as a simple method of expressing the shape of particle toner as the projected area diameter of the toner in this invention, circularity, and those frequency distribution quantitatively, and in this invention, it measured using the flow type particle image measuring apparatus FPIA-1000 type (made by TOA Medical Electronics Co., Ltd.), and computed using the lower type.

[0055]

[Equation 1]

円相当径 = (粒子投影面積 / π)^{1/2} × 2

円形度 = $\frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$

[0056]Here, a "particle project area" is the area of the particle toner image by which binarization was carried out, and it is defined as the length of the border line produced by connecting the edge point of this particle toner image to "the boundary length of a particle projection image."

[0057]The circularity in this invention is an index which shows the degree of unevenness of particle toner, and circularity serves as a small value, so that 1.000 is shown and the shape of surface type becomes complicated, when particle toner

is a perfect globular form.

[0058] In this invention, the circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) and the particle diameter standard deviation SDd which mean the average value of the particle diameter frequency distribution of the number standard of a toner will be computed from a following formula, if the particle diameter (center value) in the division point i of particle size distribution is set to d_i and they set frequency to f_i .

[0059]

[Equation 2]

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

$$\text{粒径標準偏差 } SDd = \left\{ \sum_{i=1}^n (D1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right\}^{1/2}$$

[0060]

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 \bar{c} と円形度標準偏差 SDc は、粒度分布

の分割点 i での円形度 (中心値) を c_i 、頻度を f_{ci} とすると、次式から算出される。

[0061]

[Equation 3]

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci}) / \sum_{i=1}^m (f_{ci})$$

$$\text{円形度標準偏差 } SDc = \left\{ \sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2 / \sum_{i=1}^{m-1} (f_{ci}) \right\}^{1/2}$$

[0062] As a concrete measuring method, 10 ml of ion exchange water from which the impure solid etc. were removed beforehand is prepared into a container, into it, as a dispersing agent, a surface-active agent and after adding alkylbenzene sulfonates preferably, 0.02 g is added for a test portion, and it is made to distribute uniformly. As a dispersion means, using what equipped the ultrasonic dispersion machine UH-50 type (made by S EMUTE) with the titanium alloy chip of 5 phi as a vibrator, distributed processing is performed for 5 minutes and it is considered as the dispersion liquid for measurement. In that case, it cools suitably so that the temperature of these dispersion liquid may not be not less than 40 **.

[0063] Using said flow type particle image measuring apparatus, this dispersion-liquid concentration is readjusted to shape measuring of particle toner so that particle toner concentration at the time of measurement may be set to 3000-10,000 piece [micro] l, and 1000 or more particle toner is measured. A projected area diameter, circularity frequency distribution, etc. of particle toner are searched for after measurement using this data.

[0064] As for the degree of mean circle form in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard measured with a flow type particle image measuring apparatus of a toner of this invention, 0.950 thru/or 0.999 are preferred. The more desirable degree of mean circle form and circularity standard deviation, It is 0.950 thru/or 0.999, and less than 0.040 are 0.950 thru/or 0.995 desirable still more preferably, and it is 0.970 thru/or 0.995 that it is [or more

0.015] less than 0.035 desirable still more preferably, and 0.015 thru/or 0.035 are good.

[0065] Since toner shape becomes an infinite form considerably when the degree of mean circle form is less than 0.950, toner transfer efficiency at the time of continuation **** worsens, and it becomes difficult to carry out development and recovery which a transfer residual toner sets on a photo conductor. When the degree of mean circle form exceeds 0.999, in a manufacture side, reproducibility and yield get worse remarkably and are connected with a cost hike.

[0066] Since shape distribution of a toner spreads when circularity standard deviation exceeds 0.04, uniform transfer gets worse and it becomes difficult to carry out development and recovery.

[0067] Hereafter, an image forming device (image recorder) of an example is explained.

[0068] Drawing 3 is an outline composition model figure of an example of an image forming device according to this invention. Transfer method electrophotography process use, a contact electrifying system, a reversal development method, the Cree nares, and the maximum main street paper size of an image forming device of this example are the laser beam printers of A3 size.

[0069] (1) The overall outline composition a photoconductive drum 1 of a printer is a rotating-drum type electro photography photo conductor (it is hereafter described as a photoconductive drum). As shown in a lamination model figure of drawing 4, this photoconductive drum 1 suppresses interference of light on the surface of the cylinder 1a made from aluminum (conductive drum base), and is carrying out composition which recoated the under-coating layer 1b which raises the upper adhesive property, the photoelectrical load generating layer 1c, and three layers of 1 d of charge transport layers sequentially from the bottom.

[0070] A photoconductive drum of this invention is not restricted above. Drawing 5, drawing 6, and drawing 7 explain typical composition of an electro photography photo conductor below.

[0071] A photosensitive layer is constituted considering an organic photo conductor as the main ingredients, and there is a thing using organic photoconductivity polymer, such as poly vinyl carbazole, as an organic photo conductor or a thing which contained an organic photoconductivity substance of low molecular weight in binding resin.

[0072] As for an electro photography photo conductor of drawing 5, the photosensitive layer 17 is formed on the conductive substrate 16, and this photosensitive layer 17 is the laminated structure of the charge generating layer 19 and the charge transport layer 20 which carried out distributed content of the charge generating material 18 into binding resin. In this case, the charge transport layer 20 is laminated on the charge generating layer 19.

[0073] As for an electro photography photo conductor of drawing 6, unlike a case of drawing 5, the charge transport layer 20 is laminated under the charge generating layer 19. In this case, charge transport material may contain in the charge generating layer 19.

[0074] As for an electro photography photo conductor of drawing 7, the photosensitive layer 17 is formed on the conductive substrate 16, and the charge generating material 18 and charge transport material (not shown) contain this photosensitive layer 17 in binding resin.

[0075]As shown in drawing 5, a photo conductor of the charge generating layer 19 and structure which ranks second and is laminated in order of the charge transport layer 20 is [among these] preferred in this invention from the conductive substrate 16 side.

[0076]As the conductive substrate 16, barrel cylinders, such as metal, such as aluminum and stainless steel, paper, and a plastic, a sheet, or a film is used. These barrel cylinders, a sheet, or a film may have a resin layer which contains conductive particles, such as a conductive polymer layer or tin oxide, titanium oxide, and a silver granule child, if needed.

[0077]Between the conductive substrate 16 and the photosensitive layer 17, an under-coating layer (glue line) with a barrier function and an under-coating function can be provided.

[0078]An under-coating layer is formed for an adhesive improvement of a photosensitive layer, coating nature improvement, protection of a base material, covering of a defect of a base material, electric charge injectional improvement from a base material, protection to an electrical breakdown of a photosensitive layer, etc. The thickness is about 0.2–2 micrometers.

[0079]As charge generating material, pyrylium, a CHIOPIORIRIUMU system color, phthalocyanine pigment, anthanthrone paints, JIBENZU bilene quinone paints, the Pilatus Ron paints, an azo pigment, indigo paints, quinacridone series paints, unsymmetrical kino cyanine, kino cyanine, etc. can be used.

[0080]as charge transport material -- a hydrazone system compound, a pyrazoline system compound, a styryl system compound, an oxazol system compound, a thiazole system compound, and doria -- a reel methane series compound, a poly aryl alkane system compound, etc. can be used.

[0081]The charge generating layer 19 often distributes the above-mentioned charge generating material by methods, such as a homogenizer, an ultrasonic wave, a ball mill, a vibration ball mill, a sand mill, attritor, and a roll mill, with 0.5–4–times the amount binder resin and a solvent, and it applies and dries and it is formed. Especially the thickness has the preferred range of 0.01–1 micrometer 5 micrometers or less.

[0082]The charge transport layer 20 dissolves in a solvent, and generally applies and forms the above-mentioned charge transport material and binder resin. The mixing ratio of charge transport material and binder resin is 2:1 to about 1:2. As a solvent, chlorine-based hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as ester species, such as ketone, such as acetone and methyl ethyl ketone, methyl acetate, and ethyl acetate, toluene, and xylene, chlorobenzene, chloroform, and a carbon tetrachloride, is used. When applying this solution, for example A dip coating method, a spray coating method, Coating methods, such as a spinner coating method, can be used and temperature of the range of 20–150 ** can perform 10–200 ** of desiccation under air blasting desiccation or stillness desiccation preferably in 10 minutes – 2 hours for 5 minutes – 5 hours. Especially thickness of a generated charge transport layer has the preferred range of 10–25 micrometers 5–30 micrometers.

[0083]As binding resin used for forming the charge generating layer 19 and the charge transport layer 20, Resin chosen from an acrylic resin, styrene resin, polyester, polycarbonate resin, polyarylate, poly SARUHON, polyphenylene oxide, an epoxy resin, polyurethane resin, alkyd resin, unsaturated resin, etc. is preferred.

As desirable resin, polymethylmethacrylate, polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, polycarbonate resin, or diallyl phthalate resin is mentioned especially.

[0084]A charge generating layer or a charge transport layer can be made to contain various additive agents, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and lubricant.

[0085]b) The electrifying means 2 is a contact electrifying device (contact electrification machine) as an electrifying means which carries out charging processing of the peripheral surface of the photoconductive drum 1 uniformly, and this example is a charged roller (roller electrifying device).

[0086]This charged roller 2 makes both ends of the rodding 2a hold by an unillustrated bearing member, respectively, enabling free rotation, and energize it in the direction of a photoconductive drum, is made to weld by pressure with predetermined thrust to the surface of the photoconductive drum 1 with the aggressiveness pressure spring 2e, and follows and rotates to rotation of the photoconductive drum 1. A pressure welding part of the photoconductive drum 1 and the charged roller 2 is the charging part (electrification nip part) a.

[0087]Contact electrification processing of the peripheral surface of the rotation photoconductive drum 1 is carried out at predetermined polarity and potential by impressing electrification bias voltage of predetermined conditions to the rodding 2a of the charged roller 2 from the power supply S1. In this example, electrification bias voltage to the charged roller 2 is the oscillating voltage which superimposed direct current voltage (Vdc) and a volts alternating current (Vac).

[0088]direct-current-voltage; -500V volts alternating current; -- it is the oscillating voltage which superimposed frequency f1000Hz, voltage Vpp1300between peaks V, and a sine wave, and contact electrification processing of the peripheral surface of the photoconductive drum 1 is carried out uniformly -500V (dark potential Vd).

[0089]Longitudinal length of the charged roller 2 is 320 mm, and as shown in a lamination model figure of drawing 4, it is 3 lamination which laminated elastic layer 2b, the rheostatic control layer 2c, and 2 d of surface layers from the bottom one by one to an area around of the rodding (support member) 2a. Elastic layer 2b is a foamed sponge layer for reducing an electrifying sound, the rheostatic control layer 2c is a conductive layer for obtaining resistance uniform as the whole charged roller, and 2 d of surface layers are protective layers provided in order to prevent leak from occurring, even if a defect of a pinhole etc. is on the photoconductive drum 1.

[0090]It explains still in detail.

[0091]In drawing 4, a conductive substrate and 2b show an elastic layer, 2c shows a rheostatic control layer, and, as for charge members and 2a, 2 shows 2 d of surface layers. A charged roller may be the composition of elastic layer 2b and 2 d of surface layers without the rheostatic control layer 2c.

[0092]Metal, such as iron, copper, stainless steel, aluminum, and nickel, can be used for the conductive substrate 2a used for this invention. It is required not to spoil conductivity, although plating treatment may be performed to these surfaces of metal for the purpose of rust prevention or damage resistance grant.

[0093]In the charged roller 2, in order to secure good uniform adhesion over the photo conductor 1 of the charged roller 2, suitable elasticity is given to elastic layer 2b.

[0094]The conductivity of elastic layer 2b is adjusted by adding conducting agents, such as conductive particles, such as carbon black, or alkali metal salt, and ammonium salt, in spring materials, such as rubber. Elasticity is adjusted by addition of process oil, a plasticizer, etc. As a concrete spring material of elastic layer 2b, for example Crude rubber, ethylene propylene diene methylene rubber (EPDM), A styrene butadiene rubber (SBR), silicone rubber, urethane rubber, Resin, such as synthetic rubbers, such as epichlorhydrin rubber, polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), nitril butadiene rubber (NBR), and chloroprene rubber (CR), and also polyamide resin, polyurethane resin, silicone resin, and a fluoro-resin, is also mentioned. Foam of the above-mentioned spring material may be used for elastic layer 2b.

[0095]As for electrical resistance of said elastic layer, it is preferred to have the conductivity of the range of $1 \times 10^3 - 1 \times 10^{10}$ [ohm-cm]. Since thickness is based also on a path of a conductive substrate, restriction in particular is not received.

[0096]2 d of surface layers are provided in many cases in order to prevent bleed out on the surface of a charged roller, such as a plasticizer in elastic layer 2b, and to maintain slide nature and smooth nature on the surface of a charged roller. 2 d of surface layers are provided by covering coating or a tube.

[0097]When providing 2 d of surface layers by coating, as a concrete material, resin, such as polyamide resin, polyurethane resin, an acrylic resin, a fluoro-resin, and silicone resin, and also epichlorhydrin rubber, urethane rubber, chloroprene rubber, acrylonitrile rubber, etc. are mentioned. As a coating method, a dip coating method, a roll coating method, a spray coating construction method, etc. are good.

[0098]When providing 2 d of surface layers by covering a tube, as a concrete material, Nylon 12, PFA (ethylene tetrafluoride perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization resin), Thermoplastic elastomer, such as PVDF (polyvinylidene fluoride), FEP (fluorinated ethylene-propylene copolymer) and also a polystyrene system, a polyolefin system, a polyvinyl chloride system, a polyurethane system, a polyester system, and a polyamide system, is mentioned.

[0099]A tube may be a heat contraction nature tube and may be a non-heat contraction nature tube. In order to give moderate conductivity to 2 d of surface layers, conducting agents, such as conductive metallic oxide, such as carbon black and a conductive particle like carbon graphite, conductive titanium oxide, a conductive zinc oxide, conductive tin oxide, are used.

[0100]As for electrical resistance of said surface layer, it is preferred that it is the range of $1 \times 10^6 - 1 \times 10^{14}$ [ohm-cm].

[0101]As for thickness, it is preferred that it is 2 thru/or 500 micrometers. It is 2 thru/or 250 micrometers more preferably.

[0102]The rheostatic control layer 2c is formed in many cases in order to control resistance of charge members. As a concrete material of the rheostatic control layer 2c, resin, such as polyamide resin, polyurethane resin, a fluoro-resin, and silicone resin, and also epichlorhydrin rubber, urethane rubber, chloroprene rubber, acrylonitrile rubber, etc. are mentioned. Conducting agents, such as conductive metallic oxide, such as carbon black, a conductive particle like carbon graphite, conductive titanium oxide, a conductive zinc oxide, conductive tin oxide, or alkali metal salt, and ammonium salt, can be distributed for the purpose of resistance adjustment also in the rheostatic control layer 2c.

[0103]It provides, when the rheostatic control layer 2c also covers coating or a tube.

[0104]As for electrical resistance of said rheostatic control layer, it is preferred that it is the range of $1 \times 10^6 - 1 \times 10^{10}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]. As for thickness, it is preferred that it is 10 thru/or 1000 micrometers. It is 10 thru/or 750 micrometers more preferably.

[0105]Measurement of volume resistivity in this invention is performed according to JIS K 6911.

[0106]In drawing 4, 2 f is an electrification roller cleaning member, and it is a cleaning film which has flexibility in this example. This cleaning film 2f is arranged so that an end may be fixed by 2 g of support members which are arranged in parallel to a longitudinal direction of the charged roller 2, and carry out a constant rate of reciprocating movement to the longitudinal direction and the charged roller 2 and contact nip may be formed in a field near the free edge side. The reciprocating-movement drive of the constant rate is carried out for 2 g of support members to a longitudinal direction via a gear train by a drive motor of a printer, and rubbing of 2 d of the charged roller surface layers is carried out with the cleaning film 2f. Thereby, removal of adhesion contaminants (a fines toner, an external additive, etc.) of 2 d of charged roller surface layers is made.

[0107]c) The information writing means 3 is exposure as an information writing means which forms an electrostatic latent image in a field of the photoconductive drum 1 by which charging processing was carried out. There are a method of using an LED array, a method of using a semiconductor laser, a method using a liquid crystal shutter array, etc.

[0108]This example is the laser beam scanner which used a semiconductor laser. laser-scanning-exposure L (image exposure) Output a laser beam modulated from host devices, such as an image reader, corresponding to a picture signal sent to the printer side, and carry out a uniform charging processing side of the rotation photoconductive drum 1 in the exposure position b. An electrostatic latent image corresponding to picture information which carried out scanning exposure is formed in the 1st page of a rotation photoconductive drum one by one because potential irradiated by this laser-scanning-exposure L by a laser beam of the 1st page of a photoconductive drum falls.

[0109]d) The developing means 4 is a developer (development counter) as a developing means which supplies a developer (toner) to an electrostatic latent image on the photoconductive drum 1, and visualizes an electrostatic latent image, and this example is a reversal development device of a two-ingredient magnetic brush development system.

[0110]4a is a developing container, 4b is a nonmagnetic developing sleeve, and this developing sleeve 4b makes a part of that peripheral face expose outside, and is allocated pivotable in the developing container 4a. A magnet roller which fixed 4c to non rotation and was inserted into the developing sleeve 4b, A two component developer which accommodated 4 d in a developer coating braid, and accommodated 4e in the developing container 4a, a developer stirring member allocated in the pars-basilaris-ossis-occipitalis side in the developing container 4a 4 f, and 4 g are toner hoppers, and makes a toner for supply have accommodated.

[0111]A field of the developing sleeve 4b *(ed)and rotated is coated as a thin layer, and an electrostatic latent image is developed as a toner image because the

amount of [in a developer conveyed by the developing section c] toner adheres to the 1st page of a photoconductive drum selectively by an electric field by developing bias corresponding to an electrostatic latent image. In this example, a toner adheres to an exposure bright section of the 1st page of a photoconductive drum, and reversal development of the electrostatic latent image is carried out.

[0112]A developer thin layer on the developing sleeve 4b which passed the developing section c is returned to a developer **** part in the developing container 4a with rotation of a continuing developing sleeve.

[0113]In order to maintain toner density of the two component developer 4e in the developing container 4a to predetermined approximately regulated within the limits, It is detected for example, by an optical toner concentration sensor whose toner density of the two component developer 4e in the developing container 4a is not illustrated, drive controlling of the toner hopper 4g is carried out according to the detection information, and a toner in a toner hopper is supplied to the two component developer 4e in the developing container 4a. A toner supplied to the two component developer 4e is agitated by 4 f of stirring members.

[0114]e) A transfer means and the fixing means 5 are transfer devices, and this example is a transfer roller. This transfer roller 5 is made to have welded by pressure to the photoconductive drum 1 with predetermined thrust, and that pressure welding nip part is the transfer section d. This transfer section d is fed with the transfer material (a transferred member, a recording material) P in predetermined control timing from an unillustrated paper feeder style part.

[0115]The transfer material P with which the transfer section d was fed is pinched and conveyed between the rotating photoconductive drum 1 and the transfer roller 5, It is that +2 kV is impressed to the transfer roller 5 from the power supply S3 in the meantime by an example of a transfer bias book of straight polarity whose negative polarity which is the regular electrified polarity of a toner is reverse polarity, and electrostatic image transfer of the toner image by the side of the 1st page of a photoconductive drum is carried out to a field of the transfer material P by which pinching conveyance is carried out one by one in the transfer section d.

[0116]It dissociates from the 1st page of a rotation photoconductive drum one by one, and the transfer material P which received transfer of a toner image through the transfer section d is conveyed to the anchorage device 6 (for example, heat roller fusing device), and is outputted as an image formed matter (a print, a copy) in response to fixing treatment of a toner image.

[0117](2) Printers of an example of a cleanerless system and a toner electrification amount control book are the Cree nares, and a cleaning device for exclusive use from which a transfer residual toner which carries out certain quantity remains is removed to the 1st page of a photoconductive drum after toner image transfer to the transfer material P is not made to provide. A transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum after transfer is carried by the developing section c through the charging part a and the exposure part b with rotation of the continuing photoconductive drum 1, and development and cleaning (recovery) is carried out by the developer 3 (cleanerless system).

[0118]In this example, as for this, as mentioned above, in the developing section c, a reverse method is rotated and a direction of movement of the 1st page of a photoconductive drum is advantageous [the developing sleeve 4b of the developer 4] to recovery of a transfer plate toner on the photoconductive drum 1.

[0119] Since a transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum passes along the exposure part b, an exposure process is made from the transfer residual toner, but since there is little quantity of a transfer residual toner, big influence does not appear.

[0120] To a transfer residual toner, electrified polarity as mentioned above merely A thing of normal polarity, a thing of reverse polarity (reversal toner), When what has few electrification quantity is intermingled and reversal toner of them and a toner with little electrification quantity pass the charging part a, a charged roller will carry out toner contamination by adhering to the charged roller 2 more than permission, and poor electrification will be produced.

[0121] In order to make development and cleaning by the developer 3 of a transfer residual toner on the 1st page of a photoconductive drum perform effectively, It is required for the electrified polarity of a transfer residual toner on a photoconductive drum carried by the developing section c to be normal polarity, and for the electrification quantity to be the electrification quantity of a toner which can develop an electrostatic latent image of a photoconductive drum with a developer. About neither reversal toner nor a toner for which electrification quantity is not suitable, it will be able to remove and collect from on a photoconductive drum at a developer, but will be the cause of a poor image.

[0122] Then, in this example, from the transfer section d, it is the photoconductive drum hand-of-cut downstream, and the toner (developer) electrification quantity control means 7 for arranging the electrified polarity of a transfer residual toner with negative polarity which is normal polarity in a position of the photoconductive drum hand-of-cut upstream from the charging part a is established.

[0123] It is the charging part a further located downstream by arranging the electrified polarity of a transfer residual toner with negative polarity which is normal polarity, and when carrying out charging processing of the 1st page of photoconductive drum top from on this transfer residual toner, reflection power to the photoconductive drum 1 enlarges, and adhesion in the charged roller 2 of a transfer residual toner is prevented.

[0124] For this reason, electrification quantity required for a transfer residual toner is required 2.2 or more times as compared with a toner electrification amount at the time of development.

[0125] Next, a toner of this invention is explained.

[0126] A statement about an external additive is described first.

[0127] A titania is suitably used as particles which use silica and Ti atoms as the main ingredients as particles which use Si atom as the main ingredients as an external additive of a toner which can be used for this invention. In addition, it is possible to use together silicon carbide, CHITSU-ized silicon, CHITSU-ized boron, CHITSU-ized aluminum, magnesium carbonate, an organic silicon compound, etc. besides an oxide like zirconium oxide and magnesium oxide.

[0128] Especially silica is preferred at a point that coalescence of a primary particle can be controlled somewhat arbitrarily by conditions of oxidation of a charge of a start material, or temperature. For example, although it is [silica / this] usable in so-called both of wet process silica manufactured from dry process silica called what is called a dry method or fumed silica generated by vapor-phase oxidation of a silicon halogenide or an alkoxide and an alkoxide, water glass, etc., The dry

process silica with few manufacture remnants like Na_2O and SO_3^{2-} with few [and] silanol groups in an inside of the surface and silica pulverized coal is more preferred. In dry process silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminium chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a manufacturing process, it is also possible to obtain compound pulverized coal of silica and other metallic oxides, and they are also included.

[0129]The above-mentioned silica is good in order that that hydrophobing processing is carried out may lessen environment dependency like temperature of electrification quantity of a toner, or humidity, and in order to prevent superfluous isolation from a toner surface. As this hydrophobing processing agent, a coupling agent like a silane coupling agent, a titanium coupling agent, and an aluminum coupling agent is mentioned, for example. Especially a silane coupling agent reacts to a residual group on inorganic oxide particles, or the water of adsorption, uniform processing is attained, and it is desirable in respect of stabilization of electrification of a toner, and fluid grant.

[0130]A silane coupling agent An integer Y:alkyl group vinyl group of the following general formula $\text{R}_m\text{SiY}_n\text{R}'$:alkoxy group m:1-3, It is what is expressed with an integer of the hydrocarbon group n:1-3 containing a glycidoxy group and an methacrylic group, For example, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, hydroxypropyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0131]It is $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}-\text{Si}(\text{OC}_b\text{H}_{2b+1})_3$ a= 4-12 and b= 1-3 more preferably.

[0132]If a in a general formula is smaller than four here, although processing becomes easy, hydrophobicity cannot fully attain it. If a is larger than 12, hydrophobicity will become enough, but coalescence of particles will increase and fluid grant ability will fall.

[0133]If b is larger than three, reactivity will fall and hydrophobing will no longer be performed fully. therefore, a in the above-mentioned general formula -- 4-12 -- desirable -- 4-8b -- 1-3 -- 1-2 are preferably good.

[0134]The throughput considers it as three to 40 mass part preferably, in order to process uniformly one to 50 mass part to 100 mass parts, without carrying out particle coalescence, and it should just make the degree of hydrophobing 40 to 80% more preferably 30 to 90% 20 to 98%.

[0135]As particles which use Ti atoms as the main ingredients, a titania is preferred. Although there are no restrictions in any way as the process, a method of generating, while a halogenide or an alkoxide is hydrolyzed under a method of oxidizing under the gaseous phase or water existence, etc. can be used. For example, amorphous titanium oxide or anatase type titanium oxide, a rutile type titanium dioxide, etc. can be used.

[0136]An additive agent of further others in within the limits which does not have a substantial adverse effect in a toner of this invention, For example, polyfluoroethylene powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder; Cerium oxide powder, Abrasive soap like silicon carbide powder and strontium titanate powder, a caking inhibitor like aluminum

oxide dust, Or for example, organic particulates and inorganic particles of an electro-conductivity applying agent like carbon black powder, zinc oxide powder, and tin oxide powder and reverse polarity can also be used in small quantities as a development disposition top agent.

[0137]As binding resin of a toner used when manufacturing a toner of this invention by a grinding method, Polystyrene; Polystyrene, a single polymer; styrene p-Krol styrene copolymer of a styrene substitution product like polyvinyl toluene, A styrene vinyltoluene copolymer, a styrene vinylnaphthalene copolymer, A styrene acrylic ester copolymer, a styrene methacrylic-acid-ester copolymer, A styrene alpha-Krol methyl methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene vinylmethyl ether copolymer, a styrene vinylethyl ether copolymer, A styrene vinyl methyl ketone copolymer, a styrene butadiene copolymer, A styrene isoprene copolymer, a styrene system copolymer like a styrene acrylonitrile indene copolymer; An acrylic resin, Methacrylic resin, polyacetic acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, etc. are mentioned.

[0138]These resin is independent, or is mixed and used.

[0139]A styrene copolymer which is a copolymer of styrene and other vinyl monomers as the main ingredients of binding resin is preferred development nature and in respect of fixability.

[0140]As comonomer to a styrene monomer of a styrene copolymer, Acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic acid DOJITERU, acrylic acid octyl, acrylic acid-2-ethylhexyl, Acrylic acid phenyl, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Butyl methacrylate, methacrylic acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, Monocarboxylic acid which has a double bond like acrylamide, or its substitution product; Maleic acid, Dicarboxylic acid which has a double bond like maleic acid butyl, maleic acid methyl, and dimethyl maleate, and its substitution product; VCM/PVC, Vinyl ester like vinyl acetate and benzoic acid vinyl; Ethylene, propylene, An ethylene system olefin like butylene; vinyl ether like vinyl ketone; vinylmethyl ether like vinyl methyl ketone and vinyl hexyl ketone, vinylethyl ether, and vinyl isobutyl ether is mentioned. These vinyl monomers are independent or are used two or more.

[0141]When it extends a fixing temperature field of a toner that the bridge is constructed by a cross linking agent like divinylbenzene and a styrene copolymer raises offset-proof nature, it is preferred.

[0142]As a polymerization nature monomer used when manufacturing a toner of this invention with a polymerization method, a vinyl system polymerization nature monomer in which a radical polymerization is possible is used. As this vinyl system polymerization nature monomer, a monofunctional nature polymerization nature monomer or a polyfunctional polymerization nature monomer can be used.

[0143]As a monofunctional nature polymerization nature monomer, styrene; alpha-methylstyrene, beta-methylstyrene, omicron-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, A styrene derivative like p-n-dodecylstyrene, p-methoxy styrene, and p-phenylstyrene; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, n-propylacrylate, iso-propylacrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-amyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, cyclohexyl acrylate, An

acrylic polymerization nature monomer like benzyl acrylate, dimethyl phosphate ethyl acrylate, diethyl phosphate ethyl acrylate, dibutyl phosphate ethyl acrylate, and 2-benzoyloxy ethyl acrylate; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, N-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, n-amyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl methacrylate, diethyl phosphate ethyl methacrylate, methacrylic system polymerization nature monomer; like dibutyl phosphate ethyl methacrylate -- methylene aliphatic-monocarboxylic-acid ester; -- vinyl acetate. Vinyl ester like vinyl propionate, butanoic acid vinyl, benzoic acid vinyl, and formic acid vinyl; Vinylmethyl ether, Vinyl ether like vinylethyl ether and vinyl isobutyl ether; vinyl ketone like vinyl methyl ketone, vinyl hexyl ketone, and vinyl isopropyl ketone is mentioned.

[0144]As a polyfunctional polymerization nature monomer, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Polyethylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Polypropylene-glycol diacrylate, 2,2'-bis(4-(acryloxy diethoxy) phenyl)propane, Trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene-glycol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, 2,2'-bis(4-(methacryloxydiethoxy) phenyl) propane, 2,2'-bis(4-(meta-KURIROKISHI polyethoxy) phenyl)propane, Trimethylolpropanetrimethacrylate, tetramethylolmethanetetra methacrylate, divinylbenzene, divinyl naphthalene, divinyl ether, etc. are mentioned.

[0145]In this invention, the above-mentioned monofunctional nature polymerization nature monomer is used combining a monofunctional nature polymerization nature monomer and a polyfunctional polymerization nature monomer which it was independent, were combined two or more sorts, or were described above. A polyfunctional polymerization nature monomer can also be used as a cross linking agent.

[0146]As a polymerization initiator used in the case of a polymerization of the above-mentioned polymerization nature monomer, an oil-soluble initiator and/or a water-soluble initiator are used. As an oil-soluble initiator, for example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis 2,4-dimethylvaleronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), An azo compound like 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile; Acetylcyclohexylsulfonyl peroxide, Diisopropyl peroxy carbonate, decano nil peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, propionyl peroxide, Acetyl peroxide, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, Benzoyl peroxide, t-buthylperoxy isobuthylate, A peroxide system initiator like cyclohexanon peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, di-t-butyl peroxide, and cumene hydronalium peroxide is mentioned.

[0147]As a water-soluble initiator, ammonium persulfate, potassium persulfate, a 2,2'-azobis (N,N'-dimethyleneiso BUCHIRO amidine) hydrochloride, A 2,2'-azobis (2-friend NOJINO propane) hydrochloride, an azobis (isobutylamidine) hydrochloride, 2,2'-azobisisobutyronitrile sulfone sodium, ferrous sulfate, or hydrogen peroxide is mentioned.

[0148]In this invention, in order to control a degree of polymerization of a

polymerization nature monomer, it is also possible to add further and to use a chain transfer agent, polymerization inhibitor, etc.

[0149] A compound which has a double bond which can polymerize two or more pieces as a cross linking agent used for a toner of this invention is used. For example, an aromatic divinyl compound like divinylbenzene and divinyl naphthalene; Ethylene glycol diacrylate, Carboxylate which has two double bonds like ethylene glycol dimethacrylate and 1,3-butanediol dimethacrylate; Divinylaniline, A compound which has divinyl compound; and three or more vinyl groups like divinyl ether, a divinylsulfide, and a divinylsulfone is mentioned. These are independent or are used as a mixture.

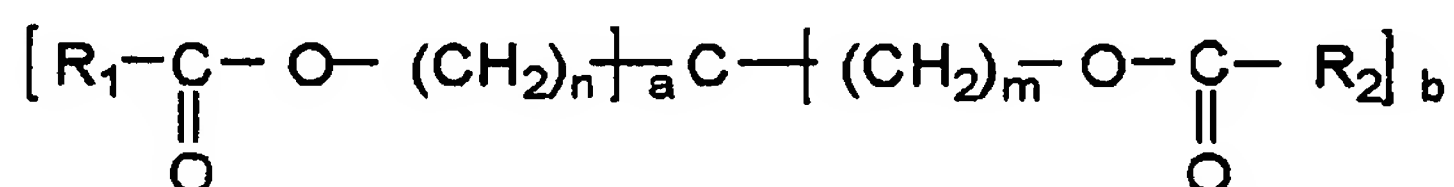
[0150] As a release agent used for a toner of this invention, Paraffin wax, a polyolefine wax, microcrystallin wax, A derivative like a polymethylene wax like the Fischer TOROPISSHU wax, amide wax, higher fatty acid, long chain alcohol, ketone wax, ester wax and these graft compounds, and a block compound is mentioned, and you may distill if needed.

[0151] Ester wax is preferred especially although the general following structural formula shows.

[0152]

[Formula 1]

エステル化合物 A

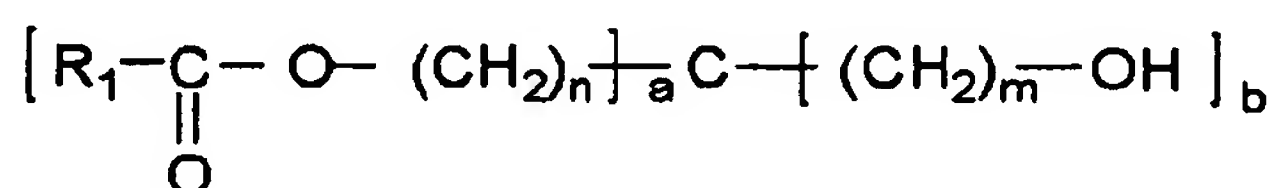


(a and b show the integer of 0-4 among a formula, and a+b is 4, and a carbon number shows the organic group of 1-40, and R₁ and R₂) And the carbon number difference of R₁ and R₂ shows the basis which is three or more, the integer of 0-40 is shown and, as for n and m, n and m are not simultaneously set to 0.

[0153]

[Formula 2]

エステル化合物 B

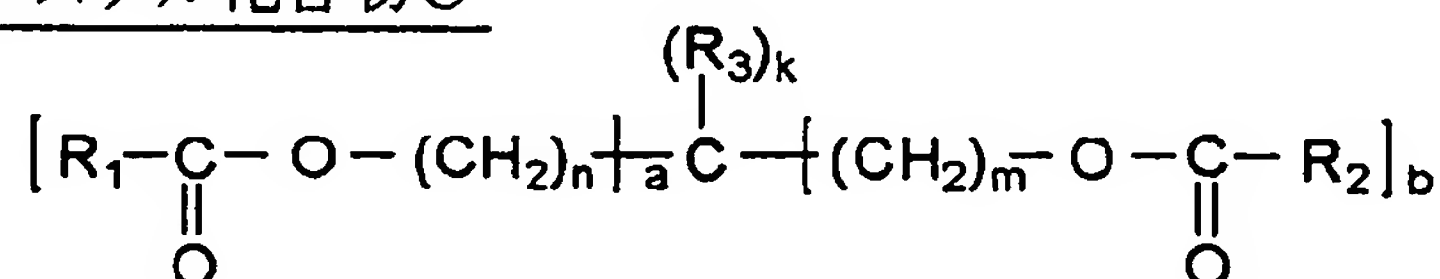


(a and b show an integer of 0-4 among a formula, a+b is 4, as for n and m, R₁ shows an integer of 0-40 by a carbon number showing an organic group of 1-40, and n and m are not simultaneously set to 0.)

[0154]

[Formula 3]

エステル化合物 C



(a and b show the integer of 0-3 among a formula, and a+b is three or less, and a

carbon number shows the organic group of 1-40, and R_1 and R_2) And the basis whose carbon number difference of R_1 and R_2 is three or more is shown, R_3 shows the organic group whose carbon number is one or more, as for n and m, the integer of 0-40 is shown, and n and m are not simultaneously set to 0.

[0155]The half breadth of this toner is measured based on ASTM D3418-82. And it is preferred that it is 10 ** or less, and 7 ** or less is more preferably good. In exceeding 10 **, since crystallinity is not high, the hardness of a release agent will also be soft and it will promote the contamination to a photo conductor or a charged roller.

[0156]Half breadth of an endothermic peak here is the temperature width of 1/2 of endothermic charts of height of a baseline in an endothermic peak to a peak.

[0157]An endothermic peak value in a DSC endothermic curve of a release agent in this invention measures a this extracted sample based on ASTM D3418-82, after extracting a release agent by arbitrary methods out of a toner.

[0158]And a compound in which a value of 50 thru/or 100 ** is shown more preferably is preferred, and a not less than 40 ** release agent has a much more preferred especially tangent secession temperature of a DSC curve.

[0159]Weighing of the test portion is correctly carried out within the limits of 2-10 mg. This is put in aluminum bread and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by temperature-up temperature of 10 ** / min between 30-160 ** of measurement temperature requirements, using empty aluminum bread as a reference.

[0160]Since autoagglutination power of a release agent is weak, it is it hard to constitute an inside or the central part of particle toner that an endothermic peak value is less than 50 **, and a release agent deposits in a toner particle surface at the time of manufacture of particle toner, and it is easy to pollute a photo conductor and a charged roller.

[0161]On the other hand, if an endothermic peak exceeds 120 **, a release agent cannot ooze out easily at the time of fixing, and fixability at the time of low temperature and the fixability of two next colors (red, green, blue) with many amounts of toner development will fall. When generating particle toner by a direct polymerization method, solubility to inside of a polymerization nature monomer composition falls, a release agent deposits in a granulation of a drop to particle toner diameter size of a polymerization nature monomer composition in inside of a drainage system medium, a granulation becomes difficult, and it is not desirable.

[0162]As a molecular weight of a release agent, a thing of 300 thru/or 1,500 has preferred weight average molecular weight (Mw). If it becomes less than 300, it will be easy to produce exposure to a toner particle surface of a release agent, and development nature gets worse, and fogging under a high-humidity/temperature environment is bad. Contamination to a charged roller is also remarkable. If 1,500 is exceeded, low temperature fixability will fall and OHT transparency will also get worse. A thing of the range of 400 thru/or 1,250 is especially preferred.

[0163]If a ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight/number average molecular weight becomes 1.5 or less, a maximum peak of a DSC endothermic curve of a release agent will become a sharp more, a mechanical strength of particle toner at the time of a room temperature will improve, and toner physical properties which were excellent especially the sharp melting characteristic was

shown at the time of fixing will be acquired.

[0164]A molecular weight of a release agent is measured on the following conditions by GPC.

[0165](GPC measuring condition)

Device :GPC-150C (made by Waters)

Column: 2 ream (made by TOSOH CORP.) GMH-MT30cm

Temperature :135 ** solvent : o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow :1.0 ml/min sample : 0.15% of samples [0.4 ml of] are poured in.

[0166]It measures on condition of above and a molecular weight calibration curve created by a monodisperse polystyrene standard sample is used in molecular weight calculation of a sample. It is computed by carrying out polyethylene conversion by a conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0167]Penetration of this release agent is measured based on JIS K2235.

Measurement temperature shall be 25 **. As for penetration of this release agent, it is good more preferably that it is 8 times or less 15 degrees or less. When exceeding 15 degrees, contamination to a photo conductor or a charged roller will be promoted like a case where half breadth of a toner containing a release agent exceeds 10 **.

[0168]A release agent is good to use 1 thru/or 10 mass parts to binding resin 100 mass part, when generating particle toner with melt kneading pulverizing method.

[0169]In using a polymerization nature monomer composition and generating particle toner directly in a drainage system medium, It is good to contain to polymerization nature monomer 100 mass part in the release agent 5 thru/or 40 mass-part (preferably 5 thru/or 30 mass parts) particle toner per 5 thru/or binding resin which carried out 40 mass-part (preferably 5 thru/or 30 mass parts) combination, and was generated from polymerization nature monomer as result 100 mass part.

[0170]In a toner process according to the polymerizing method compared with a dry type toner process by melt kneading pulverizing method, Since it is easy to make a lot of release agents intension-ize with polar resin inside particle toner, as compared with a dry type toner process, it becomes possible to use a lot of release agents generally, and it becomes especially effective in an offset preventive effect at the time of fixing.

[0171]As for colorant used for a toner of this invention, that by which mixing colors was carried out black using carbon black, a magnetic body, and the yellow / magenta / cyanogen colorant shown below as black colorant is used.

[0172]As a yellow coloring agent, a compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex methine compound, and allyl amide compound is used as a paints system. Specifically, C.

I.PigmentYellow3.7.10.12.13.14.15.17.23.24.60.62.74.75.83.93.94.95.99.100.101.104.108.147.148.150.166.168.169.177.179.180.181.183.185.191:1.191.192.193.199 grade is used suitably. As a color system, C.I.solventYellow33.56.79.82.93.112.162.163, C.I.disperse Yellow42.64.201.211, etc. are mentioned, for example.

[0173]As a magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, anthraquinone, a quinacridone compound, a base color rake compound, a naphthol compound, a benz imidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. Specifically, C. The I. pigment red 2,

3, 5, 6, 7, and 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, 122, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 and 254, and especially the C.I. pigment bio-red 19 are preferred.

[0174]As cyanogen colorant, a phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, a base color rake compound, etc. can be used.

Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades are used especially suitably.

[0175]These colorant is independent, or it can mix and it can be further used in the state of a solid solution. Colorant of this invention is chosen from a point of a hue angle, chroma saturation, brightness, weatherability, OHP transparency, and dispersibility to inside of a toner. To resin 100 mass part, 1 thru/or 20 mass parts add and an addition of this colorant is used.

[0176]A toner of this invention may use a charge controlling agent together.

[0177]There is the following substance to control a toner to negative charge.

[0178]For example, an organic metallic compound and chelate compound are effective, and there are metallic compounds of monoazo metallic compounds, acetylacetone metallic compounds, aromatic hydroxy acid, aromatic Daika Lebon acid, hydroxy acid, and a Daika Lebon acid system. There are other phenol derivatives, such as aromatic hydroxy acid, aromatic mono-**** polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester species, and a bisphenol.

[0179]A urea derivative, a metal-containing salicylic acid system compound, a metal-containing naphthoic acid system compound, a boron compound, quarternary ammonium salt, carixarene, a resin system charge controlling agent, etc. are mentioned.

[0180]There is the following substance to control a toner to positively-charged.

[0181]The Nigrosine denaturation thing by Nigrosine, fatty acid metal salt, etc., a guanidine compound, An imidazole compound, tributyl benzylammonium 1-hydroxy-4-naphthosulfonate, Quarternary ammonium salt like tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt like phosphonium salt which is these analogs and these lake colors, triphenylmethane colors, and these lake colors (as a rake-ized agent) **** tungstic acid, **** molybdic acid, **** tungsten molybdic acid, Tannic acid, lauric acid, gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., Metal salt of higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyltin oxide, JIORUGANO tin oxide like dicyclohexyl tin oxide; the JIORUGANO tin borate like dibutyltin borate, dioctyltin borate, and dicyclohexyl tin borate, a resin system charge controlling agent, etc. are mentioned. It is independent, or two or more kinds of these can be combined, and can be used.

[0182]A charge controlling agent is good per binding resin 100 mass part to use 0.5 thru/or 10 mass parts more preferably 0.01 thru/or 20 mass parts.

[0183]When a toner of this invention is polymerization process toner, condensed system resin may be added.

[0184]As for this condensed system resin of this invention, polyester, polycarbonate, phenol resin, an epoxy resin, polyamide, cellulose, etc. are mentioned. Polyester is more preferably desired from the diversity of material. It is good per binding resin 100 mass part to use 0.5 thru/or 10 mass parts more preferably 0.01 thru/or 20 mass parts.

[0185]As an additive agent aiming at various kinds of improvement in the characteristic in a toner, it is preferred that it is 1/2 or less particle diameter of a

volume mean diameter of a durable point to particle toner. Particle diameter of an additive agent means the mean particle diameter for which it asked by surface observation of particle toner in an electron microscope. As an additive agent aiming at these characteristic grant, the following is used, for example.

[0186]As a fluid grant agent, metallic-oxide carbon black (silicon oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, etc.), fluoridation carbon, etc. are mentioned. Respectively, what performed hydrophobing processing is more preferred.

[0187]As abrasive soap, metallic oxides (strontium titanate, cerium oxide, an aluminum oxide, magnesium oxide, chrome oxide, etc.), nitrides (silicon nitride etc.), carbide (silicon carbide etc.), and metal salt (calcium sulfate, barium sulfate, calcium carbonate, etc.) are mentioned.

[0188]As lubricant, fluoro-resin powder (vinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, etc.), fatty acid metal salt (zinc stearate, calcium stearate, etc.), etc. are mentioned.

[0189]As electrification controllable particles, metallic oxides (tin oxide, titanium oxide, a zinc oxide, silicon oxide, an aluminum oxide, etc.), carbon black, etc. are mentioned.

[0190]As for these additive agents, to particle toner 100 mass part, 0.1 thru/or 10 mass parts are used and 0.1 thru/or 5 mass parts are used preferably.

[0191]These additive agents may be used independently or may be used together. [two or more] Furthermore, hydrophobing processing (oil, coupling) may be carried out if needed.

[0192]A toner production method of this invention is shown below.

[0193]When a toner of this invention is a pulverizing method toner, At least binding resin and colorant A pressurized kneader and an extruder, Or kneading and after making it distribute uniformly, make it collide with a target by mechanical or jet mind flowing down, and desired toner particle diameter is made to pulverizing-ize using a media dispersion machine etc., After passing through a classification process, there are a manufacturing method which uses desired circularity using a mechanical means and manufactures particle toner, a method of carrying out a wet type or dry-type heat conglomeration processing after the above-mentioned pulverizing-izing, etc.

[0194]In particular when a toner of this invention is the polymerizing method, do not receive restrictions, but. JP,36-10231,B, JP,59-53856,A, How to generate a toner directly using a suspension polymerization method stated to JP,59-61842,A; to a monomer, it is meltable and manufacture of particle toner by an emulsion polymerization method represented by soap-free-polymerization method which carries out direct polymerization under existence of a water soluble polymerization initiator, and generates particle toner is mentioned. Manufacture of interfacial polymerization like a microcapsule process, the in-situ polymerizing methods, the coacervation methods, etc. is also mentioned. The interface meeting method for making at least one or more sorts of particles which are indicated by JP,62-106473,A and JP,63-186253,A condense, and obtaining a thing of desired particle diameter, etc. are mentioned.

[0195]Especially a suspension polymerization method with which particle toner of a diameter of a granule is obtained easily is preferred. After making a monomer stick to further once obtained polymerization particles further, a seed polymerization method made to polymerize using a polymerization initiator can also be used

suitably for this invention. At this time, it is also possible to use a compound which has polarity into a monomer made to adsorb, making it distribute or dissolve.

[0196]When carrying out a **** polymerization, it is preferred to usually use water 300 thru/or 3000 mass parts as a carrier fluid object to monomer composition 100 mass part. As a dispersing agent to be used, as for example, an inorganic system oxide, Tricalcium phosphate, magnesium phosphate, aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, Alumina, sodium dodecyl sulfate, etc. are mentioned. As an organic system compound, sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, a MECHISERU sirloin, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, starch, etc. are used. As for these dispersing agents or a distributed auxiliary agent, it is preferred to use 0.1 thru/or 5.0 mass parts to polymerization nature monomer 100 mass part. A surface-active agent of 0.001 thru/or 0.1 mass % may be used together for minuteness making of these dispersing agents. Specifically, a surface-active agent of commercial Nonion, an anion, and a cation form can be used. For example, sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, oleic acid calcium, etc. are used preferably.

[0197]Next, a career of this invention is explained.

[0198]The 50% particle diameter of a volume reference of a carrier particle of this invention, and a measuring method of particle size distribution, It measured on condition of feeding air pressure 3bar and suction pressure 0.1bar using a laser diffraction type size distribution measuring device (loss <HELOS>) provided with a dry type dispersion machine (Rodhos <RODOS>) by a product made by sympathizer tech (SYNPATEC).

[0199]As for career particle diameter, it is good that 15-60 micrometers of 50% particle diameter (D) by a volume reference are 25-50 micrometers more preferably. As for a career, it is still better that content of particles of 2/3 or less particle diameter ($2D/3 \geq$) of 50% particle diameter is below 0.1 - 5 volume % more preferably below in 5 volume %.

[0200]When the 50% particle diameter of a career is less than 15 micrometers, carrier adhesion to a nonimage area by particles by the side of particles of particle size distribution of a career cannot be prevented good, but it may give a crack to a surface layer of a charged roller owing to, and, as a result, charged roller contamination may arise. When the 50% particle diameter of a career is larger than 60 micrometers, electrification grant ability to a toner may fall and a developing characteristic may be inferior.

[0201]As particle size distribution of a career of this invention, when content of particles of 2/3 or less particle diameter of particle diameter exceeds 5 volume % 50%, there is a tendency which produces carrier adhesion by fines of a career, it may give a crack to a surface layer of a charged roller owing to, and, as a result, charged roller contamination may arise.

[0202]In this invention, as for specific resistance of a career, it is preferred that they are $1 \times 10^8 - 1 \times 10^{16}$ omega-cm, and it is good more preferably that they are $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{15}$ omega-cm.

[0203]It is it easy to cause carrier adhesion on the surface of a photo conductor

that specific resistance of a career is less than 1×10^8 Ω -cm, and a photo conductor is made to produce a crack, or it is transferred in the paper directly, and becomes easy to cause an image defect. Developing bias may leak via a career and may disturb an electrostatic latent image drawn on photo conductor drum lifting. [0204] Since a tight picture of edge enhancement will be easy to be formed and it will further be hard coming to leak an electric charge of a carrier surface, if

specific resistance of a career exceeds 1×10^{16} Ω -cm, A fall of image concentration by a charge-up phenomenon, fogging, scattering by electrification grant to a newly supplied toner becoming impossible, etc. may be caused. It may be charged with substances, such as a development counter wall, and electrification quantity of a toner which should be given essentially may become uneven. In addition, electrostatic external additive adhesion etc. tend to cause an image defect.

[0205] Measurement of specific resistance of a career was measured using an insulation resistance measuring instrument for granular materials by Vacuum Science-and-engineering company. A measuring condition put a career neglected under 23 ** and a 60% condition for 24 hours or more in a measuring cell 20 mm in diameter (0.283-cm^2), sandwiched it by a load electrode of 120 g/cm^2 , was 2 mm in thickness, and measured impressed electromotive force by 500V.

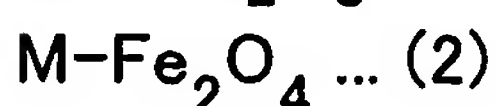
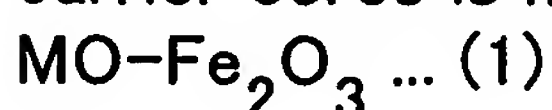
[0206] As for the magnetic properties of a career, it is good that intensity of magnetization in 1000/4pi (kA/m) is 20-100 (Am^2/kg), and the low magnetic force that is 30-65 (Am^2/kg) more preferably preferably.

[0207] If intensity of magnetization of a career exceeds $100\text{ (Am}^2/\text{kg)}$, it is related also to career particle diameter, but. Density of a magnetic brush formed on a developing sleeve in a developing pole decreases, in order that ear length may become long and may become upright, it sweeps on a copy image and is easy to produce eye nonuniformity, and it is easy to produce durable degradation of a toner especially by several Oshi's copy or a print.

[0208] Even if intensity of magnetization of a career removes career fines by less than $20\text{ (Am}^2/\text{kg)}$, magnetic force of a career declines, it is easy to produce carrier adhesion and toner transportation nature falls easily.

[0209] Measurement of the magnetic properties of a career was performed using vibration magnetic field type magnetic-properties automatic observer BHV-35 made from Riken Electron. As a measuring condition, the magnetic properties of a career granular material made an external magnetic field of 1000/4pi (kA/m), and asked for intensity of magnetization at that time. A career was produced in the state where packing was carried out so that a carrier particle might not move to a cylindrical plastic container, and it might become dense enough, a magnetizing moment was measured in this state, actual weight when a sample was put in was measured, and it asked for intensity of magnetization (Am^2/kg).

[0210] In this invention, magnetite or a ferrite which has the magnetism expressed with the following formula (1) or (2) as metallic-compounds particles used for carrier cores is mentioned.



(M shows trivalent and a divalent or univalent metal ion among a formula.)

[0211]As M, Mg, aluminum, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, and Li are mentioned, and these can be independent or can be used by plurality.

[0212]As a concrete compound of metallic-compounds particles which have the above-mentioned magnetism, For example, magnetite, a Zn-Fe system ferrite, a Mn-Zn-Fe system ferrite, An iron system oxide like a nickel-Zn-Fe ferrite, a Mn-Mg-Fe system ferrite, a Ca-Mn-Fe system ferrite, a Ca-Mg-Fe system ferrite, a Li-Fe system ferrite, and a Cu-Zn-Fe system ferrite is mentioned.

[0213]In this invention, metallic compounds which have the above-mentioned magnetism, and the following nonmagnetic metallic compounds may be mixed and used as metallic-compounds particles used for carrier cores.

[0214]As nonmagnetic metallic compounds, for example aluminum₂O₃, SiO₂, CaO, TiO₂, and V₂O₅, CrO, MnO₂, and alpha-Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO, SrO, Y₂O₃, and ZrO₂ are mentioned. In this case, although one kind of metallic compounds can also be used, it is good to mix and use at least two or more sorts of metallic compounds preferably especially. In that case, it is desirable in order that using particles to which specific gravity and shape are similar may raise adhesion with binding resin, and intensity of carrier-cores particles.

[0215]As an example of combination, for example Magnetite and hematite, Magnetite, γ -Fe₂O₃ and magnetite, and SiO₂, Magnetite, aluminum₂O₃ and magnetite, TiO₂ and magnetite, a Ca-Mn-Fe system ferrite and magnetite, and a Ca-MgFe system ferrite can use preferably. Combination of magnetite and hematite can use preferably especially.

[0216]When using alone metallic compounds in which the above-mentioned magnetism is shown, or when using it, mixing with nonmagnetic metallic compounds, number average particle diameters of metallic compounds in which magnetism is shown change also by number average particle diameters of carrier cores, but. It is preferably good that it is [0.02-2-micrometer] 0.05-1 micrometer more preferably.

[0217]When number average particle diameters of metallic compounds in which magnetism is shown are less than 0.02 micrometer, it becomes that it can be hard to acquire desirable magnetic properties. When number average particle diameters of metallic compounds in which magnetism is shown exceed 2 micrometers, a career of desirable particle diameter with high intensity becomes is hard to be obtained by granulation unevenness.

[0218]As for number average particle diameters of nonmagnetic metallic compounds, when mixing and using metallic compounds which have magnetism, and a nonmagnetic compound, it is preferably good that it is [0.05-5-micrometer] 0.1-3 micrometers more preferably. In this case, as for a particle size ratio (rb/ra) of number average particle diameters (mean particle diameter ra) of metallic compounds which have magnetism, and number average particle diameters (mean particle diameter rb) of nonmagnetic metallic compounds, it is good that it is 1.2 thru/or 5.0 more preferably [it is desirable and] than 1.0 thru/or 5.0.

[0219]When number average particle diameters of nonmagnetic metallic compounds are less than 0.05 micrometer, desirable resistance is not obtained but

it becomes easy to carry out carrier adhesion. When number average particle diameters of nonmagnetic metallic compounds exceed 5 micrometers, a career of desirable particle diameter with high intensity becomes is hard to be obtained by granulation unevenness.

[0220]It becomes easy to come to the surface out of metallic-compounds particles which show the low ferromagnetism of specific resistance that r_b/r_a is less than 1.0, and is hard to raise specific resistance of carrier cores, and an effect of preventing carrier adhesion becomes is hard to be acquired. If r_b/r_a exceeds five, intensity of a career will fall easily and it will become easy to cause career destruction.

[0221]A photograph expanded by 5000 to 20000 times with the transmission electron microscope H-800 by Hitachi, Ltd. is used for number average particle diameters of the above-mentioned metallic oxide, Number average particle diameters were computed by having extracted a particle with a particle diameter of 0.01 micrometers or more 300 or more pieces at random, having measured as metallic-oxide particle diameter with horizontal Ferre by image-processing analysis device Luzex3 by Nireco [Corp.] Corp., and having carried out equalizing processing.

[0222]Specific resistance of metallic compounds currently distributed by binding resin, When specific resistance of metallic-compounds particles which has magnetism mixes and uses metallic compounds in which a thing of a range more than 1×10^3 omega-cm is preferred, and has magnetism especially, and a nonmagnetic compound, A range more than 1×10^3 omega-cm has preferred specific resistance of metallic-compounds particles which has magnetism, As for nonmagnetic metallic-compounds particles of another side, it is preferred to use what has specific resistance higher than a magnetic metal compound particle, and specific resistance of nonmagnetic metallic compounds preferably used for this invention has [more than 1×10^8 omega-cm] a more preferably good thing more than 1×10^{10} omega-cm.

[0223]Even if it decreases the quantity of content as specific resistance of metallic-compounds particles which has magnetism is less than 1×10^3 omega-cm, desired high specific resistance is hard to be obtained, electric charge pouring is caused, and it is easy to cause degradation of image quality, and carrier adhesion. In mixing and using metallic compounds which have magnetism, and a nonmagnetic compound, specific resistance of magnetic carrier cores becomes it low that specific resistance of nonmagnetic metallic compounds is less than 1×10^8 omega-cm, and an effect of this invention becomes is hard to be acquired.

[0224]In this invention, a resistivity measuring method of metallic compounds and nonmagnetic metallic compounds which has magnetism is performed according to a measuring method of specific resistance of a carrier particle.

[0225]As for content of metallic compounds, in carrier cores of this invention, it is good that it is 80 to 99 mass % preferably to carrier cores.

[0226]Since electrostatic property becomes it unstable easily that content of metallic compounds is less than 80 mass %, a career is charged under especially low-humidity/temperature environment and the residual charge remains easily, a fines toner and an external additive adhere to the carrier particle surface easily,

and still more moderate specific gravity is no longer obtained. If content of metallic compounds exceeds 99 mass %, career intensity will fall and it will become easy to produce problems, such as a crack of a career by durability.

[0227] In carrier cores which contain a mixture of metallic compounds which have magnetism, and a nonmagnetic compound as a gestalt in which this invention is still more preferred, Content of metallic compounds which has the magnetism to the whole metallic compounds to contain is preferred, and it is good 50 to 95 mass % and that it is 55 to 95 mass % more preferably.

[0228] While high resistance-ization of a core becomes it good that content of metallic compounds which has the magnetism to the whole metallic compounds to contain is less than 50 mass %, magnetic force as a career may become small and carrier adhesion may be caused. If content of metallic compounds which has the magnetism to the whole metallic compounds to contain exceeds 95 mass %, it is based also on specific resistance of metallic compounds which has magnetism, but high resistance-ization of a more desirable core may be unable to be attained.

[0229] As binding resin of carrier-cores particles used for this invention, it is thermosetting resin and it is preferred that all are resin over which the bridge is constructed in three dimensions in part. since metallic-compounds particles to distribute can be firmly bound by this, intensity of carrier cores can be raised -- many -- desorption of metallic compounds makes it hard to happen also in a copy of several sheets.

[0230] As a method of obtaining magnetic body distributed carrier cores, In [although not limited to a method of indicating especially to the following] this invention, Out of a solution that a monomer and a solvent are distributed or dissolved uniformly, by performing lipophilic-ized processing to a manufacturing method of the polymerizing method which generates particles by polymerizing a monomer, and a metallic oxide especially distributed in carrier-cores particles, A method of obtaining magnetic body distributed resin carrier cores with few fines with sharp particle size distribution is used suitably.

[0231] In the case of a career with which a weight average particle size is used in this invention combining small grain diameter toner which is 1-10 micrometers in order to attain high definition-ization. It is preferred to also diameter[of a granule]-ize career particle diameter according to particle diameter of a toner, and even if it makes career particle diameter diameter[of a granule]-ize in a manufacturing method mentioned above, it is desirable especially from the ability to manufacture a career with few fines regardless of mean particle diameter.

[0232] A radical polymerization nature monomer can be used as a monomer used for binding resin of carrier-cores particles. For example, styrene; o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methoxy styrene, A styrene derivative like p-ethylstyrene and p-tertiary-butylstyrene; Acrylic acid, Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, acrylic acid n-propyl, Isobutyl acrylate, acrylic acid octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester like acrylic acid phenyl; Methacrylic acid, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic acid phenyl, Methacrylic acid dimethyl aminomethyl, diethylaminoethyl methacrylate, The methacrylic acid ester like benzyl methacrylate; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate;

acrylonitrile, a methacrylonitrile, the acrylamide; methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propylvinyl ether, n-butyl ether, isobutyl ether, beta-KURORU ethyl vinyl ether, Vinyl ether like phenylvinyl ether, p-methylphenyl ether, p-KURORU phenyl ether, p-bromine phenyl ether, p-nitrophenyl vinyl ether, and p-methoxyphenyl vinyl ether; a diene compound like butadiene can be mentioned.

[0233] These monomers are independent, or it can be mixed and used and they can choose a suitable polymer presentation from which the desirable characteristic is obtained.

[0234] As for binding resin of carrier-cores particles, as mentioned above, it is preferred that the bridge is constructed in three dimensions, but it is preferred to use a cross linking agent which has two or more double bonds per monad of polymerization nature as a cross linking agent for making binding resin construct a bridge in three dimensions. As such a cross linking agent, for example Divinylbenzene, aromatic divinyl compound; ethylene glycol diacrylate like divinyl naphthalene, Ethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene-glycol dimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol tetra methacrylate, glycerol AKUROKISHI dimethacrylate, N,N-divinylaniline, divinyl ether, a divinylsulfide, and divinyl sulfone are mentioned. These may use two or more kinds, mixing them suitably. It can also mix beforehand into a polymerization nature mixture, and a cross linking agent can also be suitably added in the middle of a polymerization if needed.

[0235] The bisphenols, phenols of epichlorohydrin; phenol resin, urea of aldehyde; urea resin, and aldehyde which become as a starting material of an epoxy resin as a monomer of binding resin of other carrier-cores particles; melamine and aldehyde are mentioned.

[0236] But desirable binding resin is phenol system resin. As the starting material, phenol, m-cresol, 3,5-xyleneol, p-alkylphenol, REZORUSHIRU, a phenolic compound like p-tert-butylphenol, formalin, paraformaldehyde, and an aldehyde compound like furfural are mentioned. Especially combination of phenol and formalin is preferred.

[0237] When using these phenol resin or melamine resin, a basic catalyst can be used as a curing catalyst. Various things used for the usual resole resin manufacture can be used as a basic catalyst. Specifically, an ammonia solution, hexamethylenetetramine, diethyltriamine, and amines like polyethyleneimine can be mentioned.

[0238] In this invention, when metallic compounds contained in carrier cores prevent desorption from a carrier of that being lipophilic-ization-processed makes sharp particle size distribution of magnetic carrier particles, and metallic-compounds particles, they are preferred. When forming carrier-cores particles which distributed lipophilic-ization-processed metallic compounds, particles insolubilized in a solution generate at the same time a polymerization reaction progresses out of liquid which a monomer and a solvent are distributing or dissolving uniformly. It is thought that there is an operation which a metallic oxide prevents then condensation of an operation incorporated uniformly and with high density inside particles and particles, and makes particle size distribution sharp. When metallic compounds which performed lipophilic-ized processing are used, it is

not necessary to use suspension stabilizer like calcium fluoride. Reaction inhibition at the time of carrying out the coat of electrostatic property inhibition by suspension stabilizer remaining in a carrier surface, the heterogeneity of coating resin at the time of a coat, and the reactive resin like silicone resin can be prevented.

[0239]As for lipophilic-ized processing, it is preferred to be processed by a lipophilic-ized processing agent which are organic compounds which have one sort or two sorts or more of functional groups chosen from an epoxy group, an amino group, and a sulfhydryl group, and those mixtures.

[0240]Per magnetic metal oxide particle 100 mass part, 0.1 to 10 mass part, a magnetic metal oxide particle is preferably preferred more preferably, when being processed by a lipophilic-ized processing agent of 0.2 to 6 mass part improves lipophilic property and hydrophobicity of a magnetic metal oxide particle.

[0241]As a lipophilic-ized processing agent which has an epoxy group, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) trimethoxysilane, epichlorohydrin, glycidol, and a styrene (meta) metaglycidyl acrylate copolymer are mentioned.

[0242]As a lipophilic-ized processing agent with an amino group, for example gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl methoxy diethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, ethylenediamine, ethylenetriamine, a styrene (meta) acrylic acid dimethylaminoethyl copolymer, isopropanol PIRUTORI (N-aminoethyl) titanate, etc. are used.

[0243]As a lipophilic-ized processing agent which has a sulfhydryl group, mercaptoethanol, mercaptopropionic acid, and gamma-mercapto propyltrimethoxysilane are used, for example.

[0244]Resin in particular that covers the carrier-cores surface does not receive limitation. Specifically, for example Polystyrene, an acrylic resin like a styrene acrylic copolymer, VCM/PVC, vinyl acetate, polyvinylidene fluoride resin, fluorocarbon resin, Perphloro carbon resin, solvent solubility perphloro carbon resin, polyvinyl alcohol, A polyvinyl acetal, a polyvinyl pyrrolidone, petroleum resin, cellulose, A cellulosic, novolak resin, low molecular weight polyethylene, saturated alkyl polyester resin, Aromatic polyester resin, polyamide resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, Polyether sulfone resin, polysulfone resin, polyphenylene sulfide resin, Polyether ketone resin, phenol resin, modified phenol resin, mallein resin, Alkyd resin, an epoxy resin, an acrylic resin, unsaturated polyester obtained by a polycondensation of an anhydrous mallein, terephthalic acid, and polyhydric alcohol, Urea resin, melamine resin, urea-melamine resin, xylene resin, toluene resin, guanamine resin, melamine guanamine resin, acetoguanamine resin, GURIPU tar acid resin, furan resin, silicone resin, polyimide resin, polyamide imide resin, Polyetherimide resin and polyurethane resin can be mentioned.

[0245]Silicone resin is especially used preferably from adhesion with a core, and a viewpoint of SUPENTO prevention. Although silicone resin can also be used independently, in order to raise intensity of an enveloping layer and to control to desirable electrification, it is preferred to use together with a coupling agent and to use. Before the part carries out the coat of the resin, as for the above-mentioned coupling agent, it is preferred to be used as what is called a primer agent processed on the carrier-cores surface, and a subsequent enveloping layer can form it in the state with higher adhesion accompanied by a covalent bond.

[0246]As a coupling agent, it is good to use an aminosilane. As a result, an amino group with positive electrostatic property can be introduced into a carrier surface, and a negative electrifying characteristic can be given to a toner good. Since existence of an amino group activates a lipophilic-ized processing agent currently preferably processed by metallic compounds and both of silicone resin, it can improve adhesion with carrier cores of silicone resin further, and can form a firmer enveloping layer by promoting hardening of resin simultaneously.

[0247]At the time of coating treatment of an enveloping layer, it is preferred to cover with a reduced pressure state under temperature of 30–80 **.

[0248]It is preferred to perform a gas conditioning process by a thing like 23 ** and 60%RH usually neglected under environment for at least 24 hours or more in a final process.

[0249]

[Example]Although this invention is more concretely explained by an example being shown below, this is not limited to this invention at all. The following parts mean a mass part.

[0250]Transfer method electrophotography process use, a contact electrifying system, a reversal development method, the Cree nares, and the maximum main street paper size of the image forming device of this example are the laser beam printers of A3 size.

[0251]The photoconductive drum in this example is a negative triboelectric charging organic photo conductor (OPC), and is 50 mm in outer diameter.

It rotates to the counterclockwise rotation of an arrow with the process speed (peripheral velocity) of 120 mm/sec focusing on a central pivot.

[0252]The development composition in this invention is as follows according to drawing 3.

[0253]The developing sleeve 4b maintains the maximum access distance (S–Dgap is called) with the photoconductive drum 1 to 350 micrometers, is made to approach the photoconductive drum 1, and opposite allocation has been carried out. The opposite portion of this photoconductive drum 1 and developing sleeve 4b is the developing section c. The developing sleeve 4b is rotated to an opposite direction with the direction of movement of the photoconductive drum 1 in the developing section c. Adsorption maintenance of a part of two component developer 4e in the developing container 4a is carried out by the magnetism of the magnet roller 4c in this sleeve as a magnetic brush layer in the peripheral face of this developing sleeve 4b, Rotation conveyance is carried out with rotation of this sleeve, a ready layer is carried out to a predetermined thin layer with the developer coating braid 4d, it contacts to the field of the photoconductive drum 1 in the developing section c, and rubbing of the photoconductive drum side is carried out moderately. Predetermined developing bias is impressed to the developing sleeve 4b from the power supply S2. In this example, the developing bias voltage to the developing sleeve 4b is the oscillating voltage which superimposed direct current voltage (Vdc) and a volts alternating current (Vac). More specifically, it is the oscillating voltage which superimposed direct-current-voltage;–350V volts alternating current;1500V.

[0254]In this example, this toner electrification amount control means 7 is a brush shape member with moderate conductivity.

A brush section is contacted to the 1st page of a photoconductive drum, it has allocated, and the voltage of negative polarity is impressed from power supply S4. e is a brush section and a contact portion of the 1st page of a photoconductive drum. The transfer residual toner on the photoconductive drum 1 which passes the toner electrification amount control means 7 is arranged with the negative polarity in which the electrified polarity is normal polarity.

[0255] Hereafter, the manufacturing method of a charged roller is explained.

[0256]

(Manufacturing method of charged roller No.1)

– 100 copies of styrene-butadiene-rubbers (SBR) carbon black 4.5 copies of 30 copy and zinc oxides, and fatty acid Two copies [0257] After kneading the above material for 10 minutes by the encapsulated type mixer adjusted at 60 **, 20 copies of naphthene system oil was added to 100 copies of SBR, it kneaded for 20 minutes by the encapsulated type mixer cooled at 20 **, and the raw material compound was prepared. Furthermore, it added to 0.5 copy of sulfur as a vulcanizing agent, one copy of thiazole system and one copy of thiuram system were added to the raw material compound as a rubber accelerator to 100 copies of styrene butadiene rubbers (SBR) of raw material rubber, and it kneaded for 10 minutes with 2 mills cooled at 20 **. Vulcanization molding of the elastic layer 2b was carried out to the circumference of 6 mm in diameter, and 320 mm in length the conductive substrate 2a made from stainless steel in transfer molding at the shape of a roller using this compound.

[0258] The surface roughness of the charged roller performed the roller surface at this time by carrying out grinding treatment.

[0259] 10 point average surface roughness of the elastic layer roller after polish was $R_z=11.2$ micrometer.

[0260] It is – epichlorhydrin rubber as a material of the rheostatic control layer 2c. 100 copy and titanium oxide The distributed dissolution of the 30 copies was carried out with the solvent of toluene, and the paint for rheostatic control layers was produced. This paint was applied by the dipping method on the aforementioned elastic layer 2b, and the rheostatic control layer 2c of 700 micrometers of thickness was formed.

[0261] 2 d of surface layers were formed as follows on the formed rheostatic control layer 2c.

[0262] It is – polyurethane resin as a material of 2 d of surface layers. 100 copy and titanium oxide The distributed dissolution of the 90 copies was carried out with the solvent of methyl ethyl ketone, and the paint for surface layers was produced. This paint was applied by the dipping method on the rheostatic control layer 2c, 2 d of surface layers of 10 micrometers of thickness were formed, and charged roller No.1 was obtained. The surface roughness (R_z) of a ten-point average was 1.4 micrometers.

[0263] (Manufacturing method of charged roller No.2) Using the process coarser than polish of charged roller No.1, R_z of 2b of the elastic layer roller after polish was 15.0 micrometers, and others obtained charged roller No.2 [surface roughness (R_z) 5.1 micrometer] eventually like the manufacturing method of charged roller No.1.

[0264] (Manufacturing method of charged roller No.3) Using the process coarser than polish of charged roller No.2, R_z of 2b of the elastic layer roller after polish

was 20.0 micrometers, and others obtained charged roller No.3 [surface roughness (Rz)7.7micrometer] eventually like the manufacturing method of charged roller No.1.

[0265]The manufacturing method of a career is explained below.

[0266](Manufacturing method of career No.1) As opposed to the monomer weight after carrying out mixture dispersion of phenol / the formaldehyde monomer (50:50) to the hyphydrogamy inside of the body, 610 copies of 0.25-micrometer magnetite particles which carried out the surface treatment by the titanium coupling agent, 390 copies of 0.6-micrometer hematite particles were distributed uniformly, the monomer was polymerized, adding ammonia suitably, and the magnetic particle intension spherical magnetic resin carrier core material 1 (mean particle diameter of 36 micrometers, saturation magnetization $40\text{Am}^2/\text{kg}$) was obtained.

[0267]On the other hand, 20 copies of toluene, 20 copies of butanol, 20 copies of water, and 40 copies of ice are taken in a 4 mouth flask, After adding 40 copies of mixtures of 15 mol of CH_3SiCl_3 , and 10 mol of $2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ and also agitating for 30 minutes, agitating, the condensation reaction was performed at 60°C for 1 hour. The siloxane was fully washed with water after that, it dissolved in the toluene-methyl-ethyl-ketone butanol mixed solvent, and the silicone varnish of 10% of the solid part was prepared.

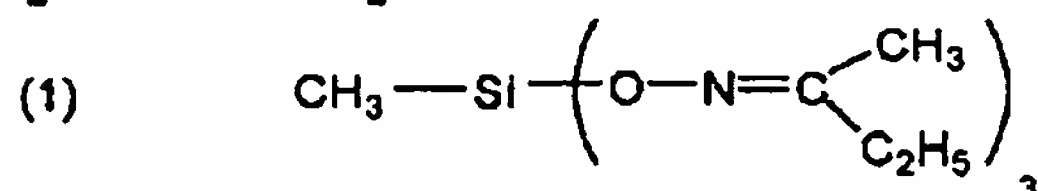
[0268]Simultaneous adding of the ion exchange water of 2.0 copies and the following hardening agent (1) of 2.0 copies, the following aminosilane coupling agent (2) of 1.0 copy, and the lower silane coupling agent (3) of 5.0 copies was carried out to this silicone varnish to 100 copies of siloxane solid parts, and the career coating solution I was produced. With the spreading machine (Okada elaborate company make: Spira Cota), this solution I was applied to 100 copies of above-mentioned carrier cores so that the amount of resin coats might be one copy, and coated carrier No.1 was obtained.

[0269]This career was 36 micrometers in 50% particle diameter, the content of the particles of $2/3$ or less particle diameter ($2D/3 \geq$) of 50% particle diameter was 4.0 volume %, and the value of SF-1 was 113.

[0270]Furthermore, specific resistance was $6 \times 10^{13} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ and saturation magnetization was $42\text{Am}^2/\text{kg}$.

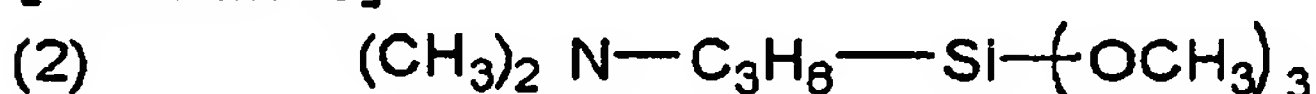
[0271]

[Formula 4]



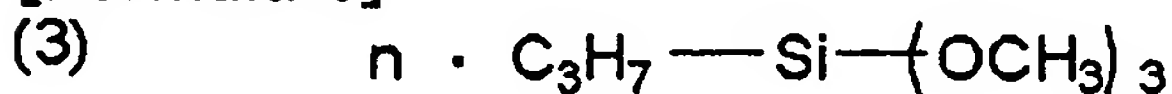
[0272]

[Formula 5]



[0273]

[Formula 6]



[0274](Manufacturing method of career No.2) As opposed to the monomer weight after carrying out mixture dispersion of phenol / the formaldehyde monomer (50:50) to the hyphrogamy inside of the body, 640 copies of 0.25-micrometer magnetite particles which carried out the surface treatment by the titanium coupling agent, 240 copies of 0.6-micrometer hematite particles were distributed uniformly, the monomer was polymerized, adding ammonia suitably, and the magnetic particle intension spherical magnetic resin carrier core material 1 (mean particle diameter of 35 micrometers, saturation magnetization $49\text{Am}^2/\text{kg}$) was obtained. Career No.2 was manufactured with the same manufacturing method as career No.1 except this.

[0275]The obtained career is 35 micrometers in 50% particle diameter. The content of the particles of $2/3$ or less particle diameter ($2D/3 \geq$) of 50% particle diameter was 4.2 volume %, and the value of SF-1 was 112.

[0276]Furthermore specific resistance was $8.8 \times 10^{11} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, and saturation magnetization was $51\text{Am}^2/\text{kg}$.

[0277]The manufacturing method of a toner is explained below.

[0278](Example 1 of manufacture of a toner) It was kept warm at 65°C for 60 minutes, having fed 100 copies of 0.1 M- Na_3PO_4 solution, and 85 copies of 1 M-HCl solution into 10000 copies of ion exchange water in a reaction vessel, and N_2 -purging them to it. Agitating at 12000 rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry), batch loading of 60 copies of 1.0 M- CaCl_2 solution was carried out, and the drainage system medium containing the calcium phosphate salt of $\text{pH}=6.5$ was prepared.

[0279]On the other hand, it is - styrene. 80 copy and n-butyl acrylate 20 copy and carbon black 12 copy and di-tert-butylsalicylic acid metallic compounds 1.0 copy and condensed system compound Ten copies [Saturated polyester (terephthalic acid-propylene oxide denaturation bisphenol A) - Ester wax (half breadth [of 4°C], and DSC peak 65°C) 15 copy and cross linking agent (divinylbenzene) The above-mentioned material was kept warm at 65°C in 0.25-copy another container, TK method homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, and it dissolved and decomposed uniformly at 12000 rpm. The polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 3 mass part were dissolved in this, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0280]The above-mentioned polymerization nature monomer composition was thrown in in said drainage system medium in a reaction vessel, under 65°C and an N_2 purge, it agitated for 10 minutes at 12000 rpm by TK type homomixer, and the polymerization nature monomer composition was corned. Then, after having carried out the polymerization reaction at 65°C for 6 hours, carrying out temperature up to 85°C more and making it react for 9 hours, agitating by a paddle impeller, it distilled at 85°C .

[0281]After having cooled the reaction vessel after the end of a polymerization reaction, adding chloride and dissolving a calcium phosphate salt, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and the black toner parent (Bk1) was obtained.

[0282]The standard deviation of 0.973 and circularity of the degree of mean circle form according [the circle equivalent number pitch diameter of this toner (Bk1)] to 6.3 micrometers and a flow type particle image analysis apparatus was 0.033. It is shown in Table 1 for details.

[0283](The examples 2-4 of manufacture of a toner, and 7-14) Except changing colorant, and the kind and addition of a wax component, It is made to be the same as that of the example 1 of manufacture of said toner. A polymer particle black toner parent. (Paints carbon black) Bk4-Bk5, the yellow toner parents (paints C.I.Pigment Yellow93) Y1-Y3, the magenta toner parents (paints Quinacridone) M1-M3, and the cyanogen toner parents (paints copper phthalocyanine) C1-C3 were obtained. It is shown in Table 1 for details.

[0284]

(Example 5 of manufacture of a toner)

- A propoxy-ized bisphenol, fumaric acid, and trimellitic acid are condensed. It is obtained. ** polyester resin 100 copy and carbon black Zirconium complex compound of eight copy and di-alkyl salicylic acid Four copy and low molecular weight polypropylene The four-copy above-mentioned raw material with a Henschel mixer. Preliminary mixing was performed, melt kneading was carried out with the 2 axis extrusion type kneading machine, coarse grinding was carried out to about about 1-2 mm using the after-cooling hammermill, and, subsequently it pulverized with the pulverizing mill by an air jet method. After classifying the obtained pulverizing thing, spheroidizing was carried out by the mechanical shock and the black toner parent (Bk2) of 7.3 micrometers of weight average particle sizes was obtained.

[0285]The standard deviation of 0.962 and circularity of the degree of mean circle form according [the circle equivalent number pitch diameter of this black toner parent Bk2] to 6.5 micrometers and a flow type particle image analysis apparatus was 0.030. It is shown in Table 1 for details.

[0286](Example 6 of manufacture of a toner) The black toner parent (Bk3) was obtained like the example 5 of manufacture of said toner except changing the kind and addition of a wax component.

[0287]The standard deviation of 0.945 and circularity of the degree of mean circle form according [the circle equivalent number pitch diameter of this black toner parent Bk3] to 6.5 micrometers and a flow type particle image analysis apparatus was 0.037. It is shown in Table 1 for details.

[0288](Examples 1-4 of manufacture of the toner for comparison) A polymer particle (Bk6-Bk7), (Y4), (M4), and (C4) were obtained like the example 1 of manufacture of said toner except changing colorant, and the kind and addition of a wax component. It is shown in Table 1 for details.

[0289][Example 1] In Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company) 100 copies of black toner particles (Bk1) obtained in the example 1 of manufacture of the toner, and 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer, It mixed under the number of rotations of 3000 rpm, and the conditions for [churning time] 1 minute, mean particle diameter carried out additional addition of 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer after that, it agitated for 3 more minutes in the number of rotations of 3000 rpm, and the black toner of negative frictional electrification nature was obtained.

[0290]At this time, the liberation rate of Ti atoms of the liberation rate of Si atom to C atom of a toner parent was 12.3% 1.4%.

[0291]To seven copies of this black toner, 93 copies of career No.1 was mixed, the developer was prepared, and the continuation durability test of 50000 pictures of 5% of an image face product ratio was done using the laser beam printer of A3 size of composition of being shown in drawing 3 provided with the charged roller of the example 1 of manufacture. Under a high-humidity/temperature environment (30 **/80%), a solid white image and a solid black image are outputted as a sample with the 10th sheet at the 50000th sheet. The halftone image was outputted under low-humidity/temperature environment (10 **/15%), and the contamination condition of fogging, concentration stability and image uniformity, and a charged roller was evaluated, respectively.

[0292]The result whose fogging and image concentration stability of the obtained outputted image are very good in a high-humidity/temperature environment (30 **/80%) was obtained. in low-humidity/temperature environment (10 **/15%), halftone image homogeneity does not have spots -- texture -- it was warm, and contamination was not checked when visual observation of the charged roller was carried out.

[0293][Example 2] 100 copies of yellow toner particles (Y1) obtained in the example 2 of manufacture of the toner, 1.0 copy of titania particles which are 0.7 copy and the mean particle diameter of 0.3 micrometer about a hydrophobic silica particle with a mean particle diameter of 0.25 micrometer were mixed in Henschel mixer 10B under the number of rotations of 3000 rpm, and the conditions for [churning time] 4 minutes, and negative triboelectric charging yellow toner was obtained.

[0294]At this time, the liberation rate of Ti atoms of the liberation rate of Si atom to C atom of a toner parent was 12.9% 6.3%.

[0295]It was estimated as Example 1 in a similar manner below using this yellow toner. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0296][Example 3] In Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company) 100 copies of magenta toner particles (M1) obtained in the example 3 of manufacture of the toner, and 0.7 copy of hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.01 micrometer, It mixed under the number of rotations of 3000 rpm, and the conditions for [churning time] 2 minutes, mean particle diameter carried out additional addition of 1.0 copy of titania particles which are 0.05 micrometer after that, it agitated for 2 more minutes in the number of rotations of 3000 rpm, and the magenta toner of negative frictional electrification nature was obtained.

[0297]At this time, the liberation rate of Ti atoms of the liberation rate of Si atom to C atom of a toner parent was 22.2% 1.2%.

[0298]It was estimated as Example 1 in a similar manner below using this magenta toner. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0299][Examples 4-10] The same method estimated except having changed, as the particle toner, the kind of external additive and an addition, charged roller, and career which are used in Example 1 were shown in Table 1. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0300][Example 11] In Example 1, 100 copies of magenta toner particles (M2) are used, As externally adding conditions are shown below, 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 4000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 2 minutes, mean particle diameter carried out additional addition of 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 2 more minutes in the number of rotations of 4000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0301][Example 12] In Example 1, 100 copies of magenta toner particles (M3) are used, As externally adding conditions are shown below, mean particle diameter 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 4000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 2 minutes, additional addition of 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer was carried out after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 2 more minutes in the number of rotations of 4000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0302][Example 13] In Example 1, 100 copies of cyanogen particle toner (C2) is used, As externally adding conditions are shown below, mean particle diameter 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 3000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 1 minute, additional addition of 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer was carried out after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 1 more minute in the number of rotations of 2000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0303][Example 14] In Example 1, 100 copies of cyanogen particle toner (C3) is used, As externally adding conditions were shown below, the same method estimated except having changed into the conditions for [number-of-rotations / of 3000 rpm /, and churning time] 1 minute 1.0 copy of titania particles which are 0.7 copy and the mean particle diameter of 0.3 micrometer about a hydrophobic silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer using Henschel mixer 10B. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0304][Comparative example 1] In Example 1, 100 copies of black toner particles (Bk6) are used, As externally adding conditions are shown below, mean particle diameter 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 2000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 1 minute, additional addition of 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer was carried out after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 1 more minute in the number of rotations of 2000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0305][Comparative example 2] In Example 1, 100 copies of yellow toner particles (Y1) are used, As externally adding conditions are shown below, mean particle diameter 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 4000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 5 minutes, additional addition of 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer was carried out after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 3 more minutes in the number of rotations of 3000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0306]The charge up occurred and the fall of image concentration was seen.

[0307][Comparative example 3] In Example 1, 100 copies of magenta toner particles (M4) are used, As externally adding conditions were shown below, the same method estimated except having changed into the conditions for [number-of-rotations / of 4000 rpm /, and churning time] 6 minutes 1.0 copy of titania particles which are 0.7 copy and the mean particle diameter of 0.3 micrometer about a hydrophobic silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer using Henschel mixer 10B. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0308]The charge up occurred and the fall of image concentration was seen.

[0309][Comparative example 4] In Example 1, 100 copies of cyanogen particle toner (C4) is used, As externally adding conditions are shown below, 0.7 copy of hydrophobing silica particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer, Using Henschel mixer 10B (made by a Mitsui 3 pond chemical engineering machine company), the number of rotations of 4000 rpm, It mixed under the conditions for [churning time] 5 minutes, mean particle diameter carried out additional addition of 1.0 copy of titania particles which are 0.3 micrometer after that, and the same method estimated except having changed into the conditions agitated for 1 more minute in the number of rotations of 2000 rpm. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0310]The remarkable charge up occurred and the fall of image concentration was seen.

[0311][Comparative example 5] In Example 1, the same method estimated except having changed the particle toner and the charged roller to be used, as shown in Table 1. The property value of a toner is shown in Table 1, and an evaluation result is shown in Table 2.

[0312]Explanation and the valuation basis of the evaluation criteria of a statement in the above-mentioned example and a comparative example are shown below.

[0313]Measurement of <image fogging> fogging was measured using REFLECTOMETER MODELTC-6DS (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.). Black / magenta toner picture is green filters, and the yellow toner picture was a blue filter, and the cyanogen toner image used the umber filter, respectively, measured the reflectance of the sample of standard paper and a solid white pattern, and computed it with the following formula. 10 sheet o'clock sample estimated initial fogging, and the 50000 sheet o'clock sample estimated durable fogging. 1.5% or less of the amount of fogging is a good picture which does not have fogging substantially, and when the amount of fogging exceeds 1.5%, it is the indistinct picture in which fogging was conspicuous. The rank division of evaluation was

performed as follows.

[0314]Fogging (reflectance;%) = (reflectance;% of standard paper) - (reflectance;% of a sample)

O : Less than [0.4%] O: Less than [0.4% or more of 0.8%] **: It exceeds 0.8% and less than [1.5%] x:1.5% is exceeded. [0315]A center and both ends measure three concentration of a 3-cm portion from the paper tip of the sample of a solid black pattern, and evaluation of <image concentration> image concentration stability calculates average value. Density measurement was performed by reflection density meter RD918 (made in Macbeth). The rank division of evaluation was performed as follows.

- Initial concentration O:. The concentration of the 10th sheet More than 1.45O:. The concentration of the 10th sheet Less than [or more 1.40 1.45] **: The concentration of the 10th sheet Less than [or more 1.35 1.40] x:. The concentration of the 10th sheet Less than 1.35 and durable density lowering O:. In less than [more than 0.1 0.2] **:10 sheet concentration and the density difference of the 50000th sheet, less than [more than 0.2 0.3] x:10 sheet concentration and the density difference of the 50000th sheet are [the concentration of the 10th sheet, and the density difference of the 50000th sheet / less than / 0.1 / O:10 sheet concentration and the density difference of the 50000th sheet] 0.3 or more. [0316]Evaluation of <halftone image homogeneity> image uniformity was judged from the surface observation of the obtained halftone image and a charged roller. Viewing performed the rank division of evaluation as follows.

O : although the homogeneity of a halftone image is good and the homogeneity of a level O:halftone image also with the beautiful charged roller surface is good, Level ** which a minor contaminant can see in the charged roller surface : The homogeneity of a halftone image is slightly poor, Level x which can also recognize the contaminant on the surface of a charged roller clearly: The level with which the homogeneity of a halftone image is poor, density unevenness arises a charged roller cycle, and the contaminant on the surface of a charged roller stands out dramatically [0317]Evaluation of <drum weld> drum weld was judged from the durable picture of 5%duty and the surface observation of a photo conductor which were obtained. Viewing performed the rank division of evaluation as follows.

O : although a picture does not have an image defect of a weld reason and there is no image defect of a weld reason in a level O:picture also with the beautiful photo conductor surface, Level x which less than five image defects of a weld reason in the level **:picture which a minor weld thing can see exist in the photo-conductor surface, and a weld thing can recognize clearly also on the photo-conductor surface: The level which five or more image defects of a weld reason exist in a picture, and can recognize many weld things also on the photo conductor surface [0318]

[Table 1]

[0319]
[Table 2]

	帯電 ローラ No.	キャリア No.	トナー構成物質										トナー形状			トナーの 半価幅 (°C)
			トナー No.	Si			Ti			離型剤			円相当 個数平均径 (μm)	平均 円形度	円形度 標準偏差	
				一次粒径 (μm)	含有量 (質量部)	遊離率 (%)	一次粒径 (μm)	含有量 (質量部)	遊離率 (%)	種類	含有量 (質量部)	DSCヒート 温度(°C)				
実施例 1	1	1	Bk1	0.05	0.7	1.4	0.3	1.0	12.3	15.777777777777777	65	6.3	0.973	0.038	4.0	
実施例 2	1	1	Y1	0.25	0.7	6.3	0.3	1.0	12.9	15.777777777777777	65	6.4	0.974	0.031	4.0	
実施例 3	1	1	M1	0.01	0.7	1.2	0.05	1.0	22.2	15.777777777777777	70	6.3	0.972	0.032	4.0	
実施例 4	1	1	C1	0.05	0.7	1.4	0.05	1.0	12.3	15.777777777777777	65	6.3	0.973	0.031	4.0	
実施例 5	2	1	Bk2	0.05	0.7	1.3	0.3	1.0	12.4	変性7-ビニル 7-ブタジエン	70	6.5	0.962	0.030	4.5	
実施例 6	1	2	Bk3	0.05	0.7	1.1	0.3	1.0	11.8	変性7-ビニル 7-ブタジエン	80	6.5	0.945	0.037	5.0	
実施例 7	1	1	Bk4	0.05	0.7	0.9	0.3	1.0	10.9	15.777777777777777	50	6.3	0.972	0.032	3.0	
実施例 8	1	1	Bk5	0.05	2.5	15.8	0.3	0.7	28.7	15.777777777777777	75	6.3	0.968	0.034	9.0	
実施例 9	1	1	Y2	1.20	0.7	14.0	0.3	1.0	22.5	15.777777777777777	65	6.3	0.979	0.038	4.0	
実施例 10	1	1	Y3	0.05	0.7	1.1	0.3	0.05	5.8	15.777777777777777	65	6.4	0.974	0.031	4.0	
実施例 11	1	1	M2	0.05	0.7	0.4	0.3	1.0	13.0	15.777777777777777	70	6.3	0.972	0.032	4.0	
実施例 12	1	1	M3	0.05	0.7	2.0	0.3	1.0	1.5	15.777777777777777	65	6.3	0.973	0.031	4.0	
実施例 13	1	1	C2	0.05	0.7	18.0	0.3	1.0	20.0	15.777777777777777	65	6.3	0.974	0.031	4.0	
実施例 14	1	1	C3	0.05	0.7	6.5	0.3	1.0	38.0	15.777777777777777	65	6.3	0.973	0.033	4.0	
比較例 1	1	1	Bk6	0.05	0.7	22.5	0.3	1.0	29.8	15.777777777777777	65	6.3	0.972	0.033	4.0	
比較例 2	1	1	Y4	0.05	0.7	3.5	0.3	1.0	0.5	変性7-ビニル 7-ブタジエン	70	6.5	0.962	0.030	4.5	
比較例 3	1	1	M4	0.05	0.7	0.1	0.3	1.0	9.6	変性7-ビニル 7-ブタジエン	80	6.5	0.945	0.037	5.0	
比較例 4	1	1	C4	0.05	0.7	0.1	0.3	1.0	45.0	15.777777777777777	50	6.3	0.972	0.032	3.0	
比較例 5	3	1	Bk7	0.05	0.7	1.2	0.3	1.0	12.5	15.777777777777777	75	6.3	0.968	0.034	9.0	

	画像濃度		カブリ		ハフトン画像均一性		ドラム融着	
	初期	5 万枚	初期	5 万枚	初期	5 万枚	初期	5 万枚
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例 8	◎	△	○	△	○	○	◎	◎
実施例 9	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎
実施例 10	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 11	◎	○	◎	△	◎	○	◎	◎
実施例 12	◎	△	◎	◎	◎	△	◎	◎
実施例 13	○	△	○	△	○	△	◎	○
実施例 14	○	△	○	△	△	△	◎	○
比較例 1	△	×	△	×	△	×	△	×
比較例 2	◎	×	△	○	○	×	◎	△
比較例 3	○	×	△	×	△	×	◎	◎
比較例 4	×	×	×	×	×	×	△	×
比較例 5	○	×	○	×	△	×	◎	△

[0320]

[Effect of the Invention] According to this invention of the above-mentioned composition, even if it performed several Oshi's continuous print under the high-humidity/temperature environment, the picture where concentration with little fogging was stabilized was acquired, and the toner and image formation method which do not generate drum weld were acquired. Even if it furthermore performed several Oshi's continuous print under low-humidity/temperature environment, the good toner and image formation method of image uniformity with little contamination to a charged roller were also acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a schematic diagram of an image formation method.

[Drawing 2]It is a schematic diagram of an image formation method.

[Drawing 3]It is an outline composition model figure of the example of an image forming device according to this invention.

[Drawing 4]It is a lamination model figure of a photo conductor.

[Drawing 5]It is a lamination model figure of a photo conductor.

[Drawing 6]It is a lamination model figure of a photo conductor.

[Drawing 7]It is a lamination model figure of a photo conductor.

[Description of Notations]

1 Photo conductor

2 Electrifying means

5 Transfer means

4b Developing sleeve

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

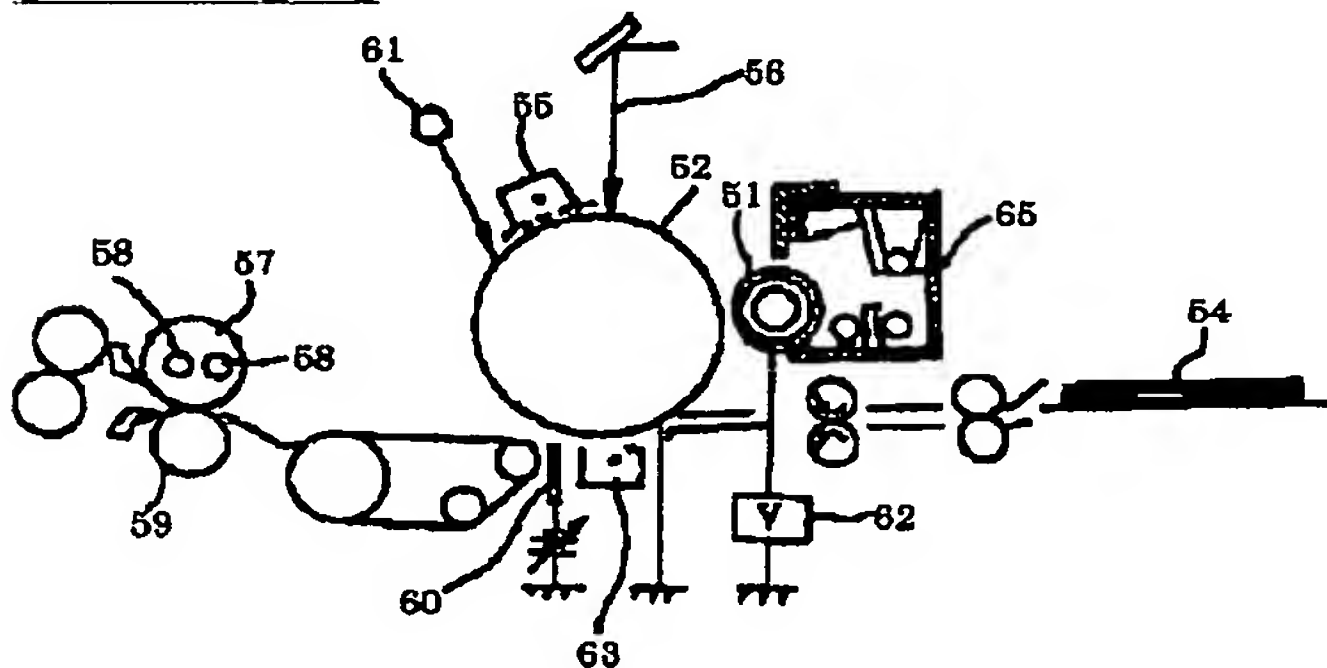
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

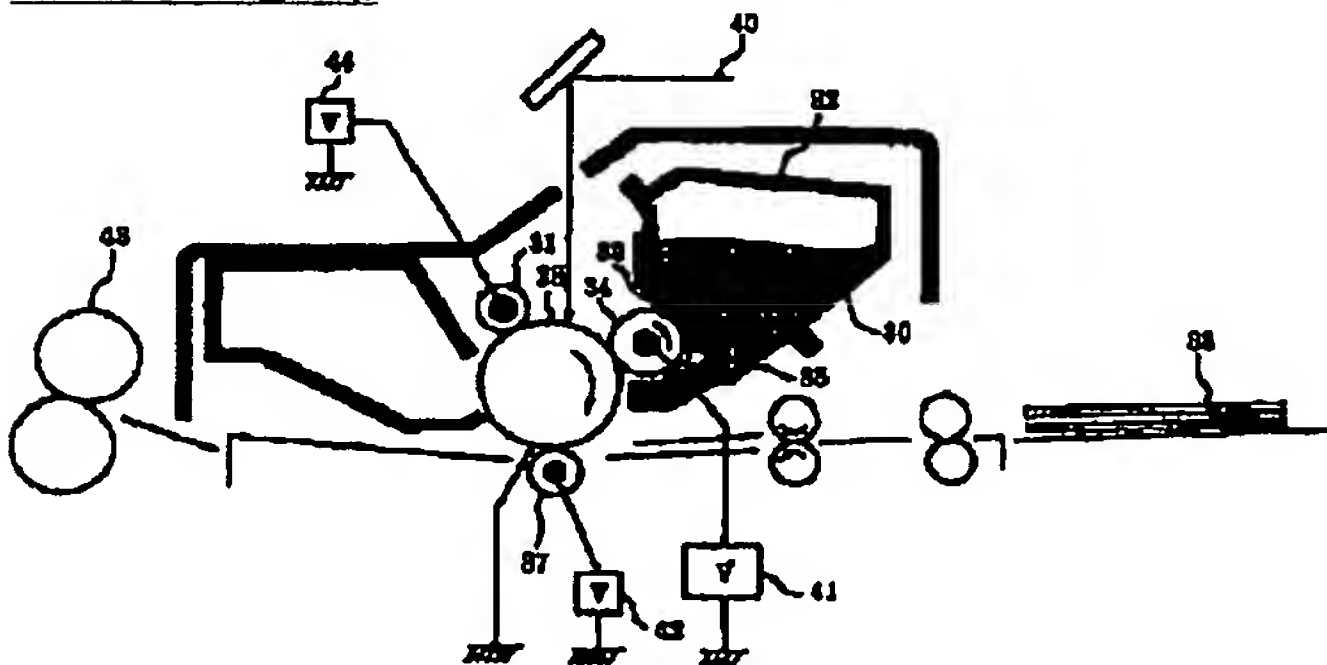
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

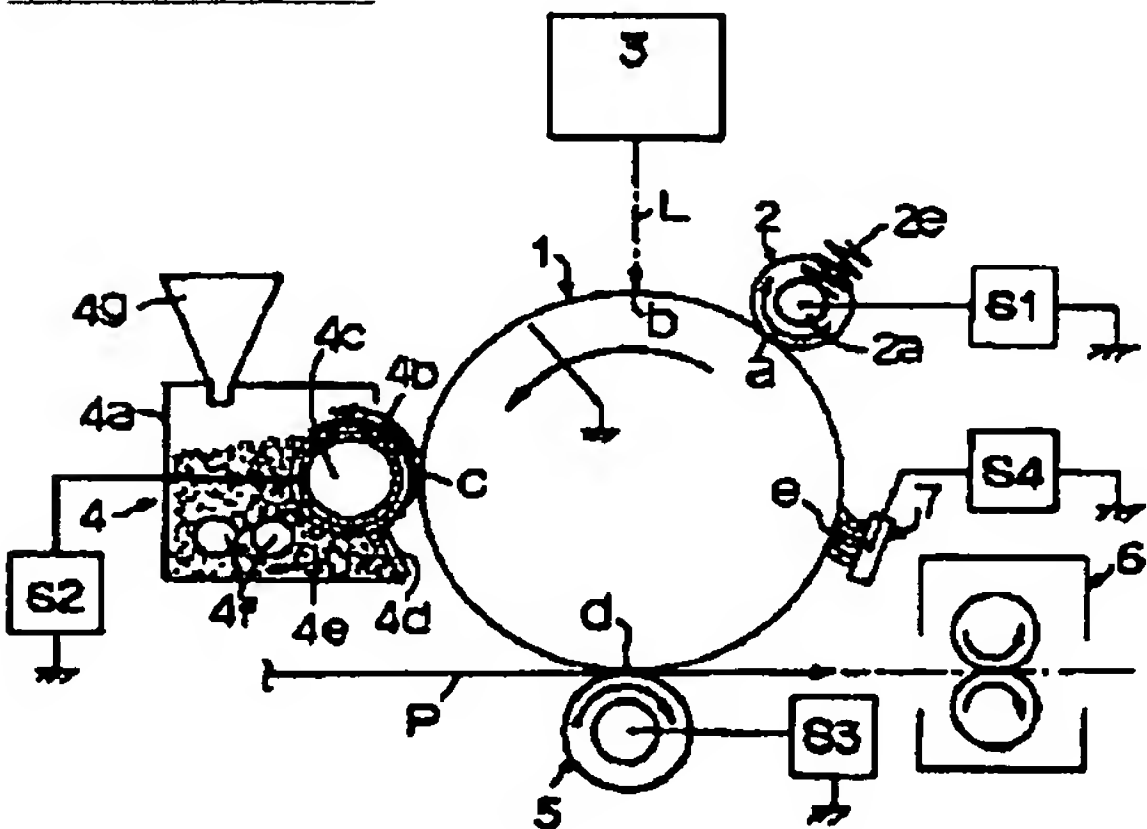
[Drawing 1]



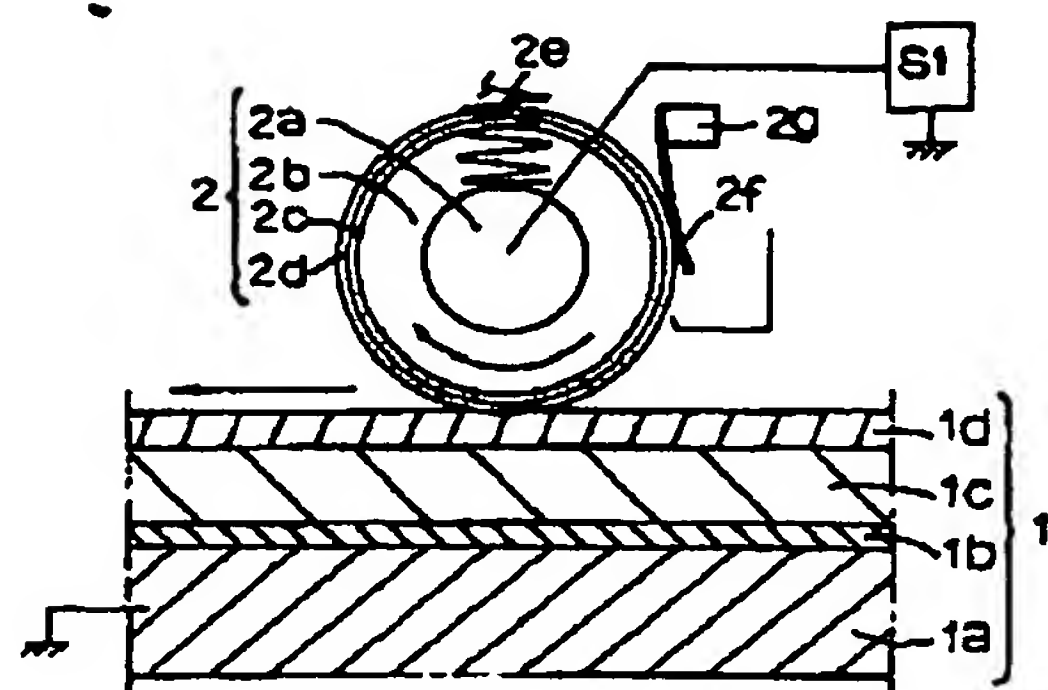
[Drawing 2]



[Drawing 3]



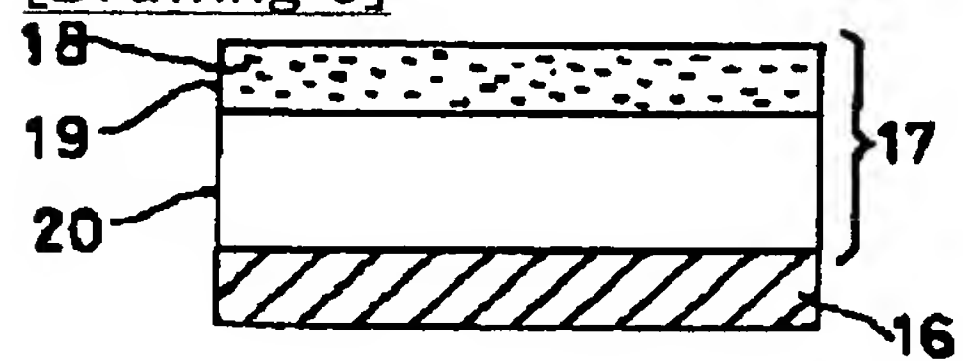
[Drawing 4]



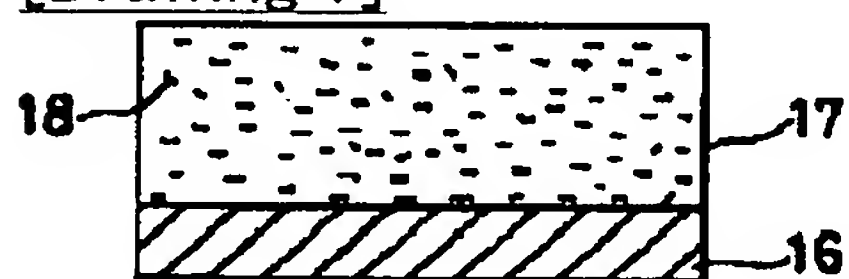
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]